

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro
SUZUKI & ASSOCIATES
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,
Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031
JAPON

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year) 03 August 2001 (03.08.01) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference SF-744 | |
| International application No. PCT/JP01/04038 | |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | |
| Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al | |
| International filing date (day/month/year) 15 May 2001 (15.05.01) | Priority date (day/month/year) 16 May 2000 (16.05.00) |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 16 May 2000 (16.05.00) | 2000-148646 | JP | 29 June 2001 (29.06.01) |
| 12 July 2000 (12.07.00) | 2000-211620 | JP | 29 June 2001 (29.06.01) |
| 27 July 2000 (27.07.00) | 2000-226632 | JP | 29 June 2001 (29.06.01) |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 Form PCT/IB/304 (July 1998) | Authorized officer Magda BOUACHA Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro
SUZUKI & ASSOCIATES
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,
Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

22 November 2001 (22.11.01)

Applicant's or agent's file reference

SF-744

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP01/04038

International filing date (day/month/year)

15 May 2001 (15.05.01)

Priority date (day/month/year)

16 May 2000 (16.05.00)

Applicant

MITSUI CHEMICALS, INC. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP,ID,JP,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 22 November 2001 (22.11.01) under No. WO 01/88000

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.91.11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F210/02, C08L23/08, C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F210/02, C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y | JP 11-209532 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), entire description (Family: none) | 4-34 |
| Y | JP 11-228753 A (Mitsui Chemicals, Ltd.) 24 August, 1999 (24.08.99), entire description (Family: none) | 4-34 |
| Y | WO 97/10295 A1 (Mitsui Chemicals, Ltd.), 20 March, 1997 (20.03.97), entire description & EP 791626 A1 & KR 97707226 A | 4-34 |
| Y | WO 97/10296 A1 (Mitsui Chemicals, Ltd.), 20 March, 1997 (20.03.97), entire description & EP 791627 A1 & KR 97707227 A | 4-34 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2001 (31.07.01)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2001 (07.08.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04038

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 1-3
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See the extra sheet.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04038

Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet (1)

(1) With respect to claim 1

There is no statement in the description concerning a process for producing the "ethylene copolymer [I]" of claim 1 (polymerization conditions including a catalyst system). Since the properties of a polyolefin depend on the production process, the requirements given in claim 1 alone are not sufficient to specify the "ethylene copolymer [I]."

Therefore, a meaningful international search cannot be made with respect to the "ethylene copolymer [I]" of claim 1.

(2) With respect to claim 2

There is no statement in the description concerning a process for producing the "ethylene copolymer satisfying the properties (b-1) to (b-30)" of claim 2 (polymerization conditions including a catalyst system). Since the properties of a polyolefin depend on the production process, the requirements given in claim 2 alone are not sufficient to specify the "ethylene copolymer satisfying the properties (b-1) to (b-30)." Furthermore, any ingredient other than the "ethylene copolymer satisfying the properties (b-1) to (b-30)" contained in the "ethylene copolymer composition [II]" is not shown in claim 2. In addition, no explanation thereon is given in the description.

Because of this, none of the constituent components of the "ethylene copolymer composition [II]" of claim 2 can be specified. Therefore, a meaningful international search cannot be made with respect to the "ethylene copolymer composition [II]" of claim 2.

(3) With respect to claim 3

According to claim 3, the requirements of the "propylene copolymer composition [III]" of claim 3 reside in two points, i.e., to contain a propylene copolymer and to satisfy the properties (c-1) to (c-3).

In the description, however, there is no explanation on the "propylene copolymer." Since the term propylene copolymer generally means any of a variety of propylene copolymers, the "propylene copolymer" of claim 3 is unclear. In view of the statements given in the other claims and in the description, it is proper to understand that the statements (c-1) to (c-3) are on properties of some kind of polymer; a clerical error is highly probable.

Therefore, a meaningful international search cannot be made with respect to the "propylene copolymer composition [III]" satisfying those two requirements.

(4) Incidentally, the relationship between the "ethylene copolymer [I]," "ethylene copolymer composition [II]," and "propylene copolymer composition [III]" of claims 1 to 3 and the "copolymer [A] of ethylene and a C₄₋₂₀ α -olefin" and "propylene copolymer composition" of other claims is unclear. Therefore, there is a possibility that this application might not comply with the requirement of unity of invention.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

| | | | |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------|--|
| 出願人又は代理人 の書類記号 SF-744 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。 | | |
| 国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 4 0 3 8 | 国際出願日 (日.月.年) 15.05.01 | 優先日 (日.月.年) 16.05.00 | |
| 出願人 (氏名又は名称) 三井化学株式会社 | | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 6 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☒ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により
国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内に
この国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-3 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
（1）請求の範囲1について
請求の範囲1の「エチレン系共重合体 [I]」の製法（触媒系などの重合条件）について、明細書に記載がない。ポリオレフィンの性状はその製法により決定することから、請求の範囲1の条件のみでは「エチレン系共重合体 [I]」を特定できない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

ポリプロピレンなどの樹脂の改質剤として有用なエチレン系共重合体、該共重合体を含むエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物、該エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなる成形体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/02, C08L23/08, C08L23/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F210/02, C08L23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------|------------------|
| Y | JP 11-209532 A(三井化学株式会社)3.8月.1999(03.08.99), 全明細書(ファミリーなし) | 4-34 |
| Y | JP 11-228753 A(三井化学株式会社)24.8月.1999(24.08.99), 全明細書(ファミリーなし) | 4-34 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.07.01

国際調査報告の発送日

07.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y | WO 97/10295 A1(三井化学株式会社)20.3月.1997(20.03.97), 全明細 書 & EP 791626 A1 & KR 97707226 A | 4-34 |
| Y | WO 97/10296 A1(三井化学株式会社)20.3月.1997(20.03.97), 全明細 書 & EP 791627 A1 & KR 97707227 A | 4-34 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 I 欄 2. の続き：

したがって、請求の範囲1の「エチレン系共重合体 [I]」について有意義な国際調査を行うことができない。

(2) 請求の範囲2について

請求の範囲2の、「(b-1)～(b-30)で示される特性を満足するエチレン系共重合体」の製法（触媒系などの重合条件）について、明細書に記載がない。ポリオレフィンの性状はその製法により決定することから、請求の範囲2の条件のみでは「(b-1)～(b-30)で示される特性を満足するエチレン系共重合体」を特定できない。また、請求の範囲2では、「エチレン系共重合体組成物 [II]」に含まれる「(b-1)～(b-30)で示される特性を満足するエチレン系共重合体」以外の成分が記載されていない。しかも、明細書でもこのことについて説明されていない。

このため、請求の範囲2の「エチレン系共重合体組成物 [II]」のすべての構成成分を特定できず、請求の範囲2の「エチレン系共重合体組成物 [II]」について有意義な国際調査を行うことができない。

(3) 請求の範囲3について

請求の範囲3の記載によると、請求の範囲3の「プロピレン系共重合体組成物 [III]」の条件は、プロピレン系共重合体を含むこと、(c-1)～(c-3)で示される特性を満足することの2点である。

しかし、明細書には「プロピレン系共重合体」について説明が無く、一般にプロピレン共重合体といっても多種多様であるから、請求の範囲3の「プロピレン系共重合体」は不明瞭な記載である。また、他の請求の範囲の記載、明細書の記載からみて、(c-1)～(c-3)の記載はある種の重合体の特性を表現したものととらえる方が妥当であり、誤記の可能性が高い。

したがって、これら2点の条件を満たす「プロピレン系共重合体組成物 [III]」について有意義な国際調査を行うことができない。

(4) なお、請求の範囲1-3に記載された「エチレン系共重合体 [I]」、「エチレン系共重合体組成物 [II]」、「プロピレン系共重合体組成物 [III]」と、他の請求の範囲に記載された「[A] エチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体」、「プロピレン系共重合体組成物」との関係が不明であり、この出願は単一性を満たさない恐れがある。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/88000 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 210/02, C08L 23/08, 23/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04038

(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 15 日 (15.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-148646 2000 年 5 月 16 日 (16.05.2000) JP
特願2000-211620 2000 年 7 月 12 日 (12.07.2000) JP
特願2000-226632 2000 年 7 月 27 日 (27.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 森 亮二 (MORI,

Ryoji) [JP/JP]. 木津巧一 (KIZU, Kouichi) [JP/JP]. 岡田圭司 (OKADA, Keiji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 瀧本和幸 (TAKIMOTO, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ETHYLENE COPOLYMER AND ETHYLENE/ α -OLEFIN COPOLYMER COMPOSITION AND PROPYLENE POLYMER COMPOSITION BOTH CONTAINING THE ETHYLENE COPOLYMER

(54) 発明の名称: エチレン系共重合体、および該共重合体を含むエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物、プロピレン系重合体組成物

(57) Abstract: An ethylene copolymer useful as a modifier for resins such as polypropylene; an ethylene/ α -olefin copolymer composition containing the ethylene copolymer; and a molded object made of the ethylene/ α -olefin copolymer composition.

(57) 要約:

ポリプロピレンなどの樹脂の改質剤として有用なエチレン系共重合体、該共重合体を含むエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物、該エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなる成形体。



WO 01/88000 A1



明 細 書

エチレン系共重合体、および該共重合体を含むエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物、プロピレン系重合体組成物

技 術 分 野

本発明は、ポリプロピレンなどの樹脂の改質剤として有用なエチレン系共重合体、および該共重合体を含むエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物に関する。さらに本発明は、当該エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を含むプロピレン系重合体組成物およびその用途に関するものである。

背 景 技 術

従来、ポリプロピレン樹脂の耐衝撃性を向上させる目的で、ポリプロピレン樹脂にエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などのエラストマーを改質剤として配合する手法がよく知られている。

しかしながら、ポリプロピレン樹脂にエラストマーを配合すると、樹脂の剛性が低下してしまうため、エラストマーの配合量には制限があった。また、たとえばポリプロピレン樹脂成形体などの樹脂成形体には、常温での耐衝撃性だけではなく、低温での耐衝撃性が要求される場合がある。低温衝撃性は、常温での耐衝撃性と必ずしも一致するものではなく、このような低温衝撃性を高めるためには、改質剤として柔らかいゴムを使うことが考えられるが、このような

柔らかいゴムをポリプロピレン樹脂に配合すると成形体の剛性を損なうことになり、上記と同じ問題を抱えることになる。

このため、剛性と耐衝撃性とのバランスが高レベルで保持できるような改質剤が求められている。一方、上記のような樹脂成形体には、実用に際して破壊されないことが求められている。このため樹脂成形体には、高い剛性を維持したまま破断点強度・耐衝撃強度が高いことが求められており、すなわち剛性と引張破断点伸びとのバランスが高レベルであるような樹脂改質剤の出現が求められていた。

特開平 6 - 1 9 2 5 0 0 号公報には、ポリプロピレン重合体に特定の性状を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体を配合することによって、剛性と耐衝撃性の物性バランスのよい組成物を得られることが開示されている。しかしながら、この組成物では、剛性と低温衝撃強度、剛性と引張伸び特性のバランスに関して不充分であり、改良が求められていた。

さらに、このように樹脂改質する際に、樹脂改質剤の中には、混練時に、混練機の供給部、たとえばホッパーなどでブロッキングを起こすものがあり、このため生産性が悪化し、また、得られた改質物の物性が一定しないなどの問題なることもあった。

このため、ポリプロピレン樹脂などの樹脂の剛性を保ったまま、特に引張破断点伸びや低温での耐衝撃性を改質し、しかも改質剤を用いる際に、ブロッキングなどの問題が起こりにくく、生産性・作業性にも優れた樹脂改質剤の出現が切望されていた。

なお、本願出願人は、このような樹脂改質剤として、特開平 1 0 - 2 7 3 5 6 3 号公報にて、特定の [A] エチレンと炭素数 4 ~ 2 0 の

α -オレフィン共重合体と、特定の[B]エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン共重合体または特定の[C-1]高密度ポリエチレンとからなる組成物を提案している。しかしながら、これらの組成物を用いて改質しても、必ずしも耐衝撃性および曲げ弾性率のバランスに優れた樹脂組成物を得ることはできなかった。

発明の開示

本発明に係るエチレン系重合体[I]は、

(a-1) 示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)が40～90℃の範囲にあり、

(a-2) 常温デカン可溶成分を1～70重量%の範囲で含み、

(a-3) 該常温デカン可溶成分が、(i)エチレンから誘導される構成単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、常温デカン可溶成分中の(i)エチレンから誘導される構成単位の含量が50～75モル%の範囲にあることを特徴としている。

本発明に係るエチレン系重合体組成物[II]は、下記(b-1)～(b-3)で示される特性を満足するエチレン系共重合体を含むことを特徴としている；

(b-1) 64℃デカン可溶成分の示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)が40～90℃にあり

(b-2) 常温デカン可溶成分を64℃デカン可溶成分の1～70重量%の範囲で含み、

(b-3) 該常温デカン可溶成分が、(i)エチレンから誘導される構成

単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、かつ常温デカン可溶成分中の(i)エチレンから誘導される構成単位の含量が50～75モル%の範囲にある。

本発明に係る共重合体組成物[III]は、プロピレン系共重合体を含み、かつ下記(c-1)～(c-3)で示される特性を満足することを特徴としている；

(c-1) 64℃デカン可溶成分を1～99重量%の範囲で含み、かつ該64℃デカン可溶成分の示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)が40～90℃にあり

(c-2) 常温デカン可溶成分を、64℃デカン可溶成分の1～70重量%の範囲で含み

(c-3) 該常温デカン可溶成分が、(i)エチレンから誘導される構成単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、かつ常温デカン可溶成分中の(i)エチレンから誘導される構成単位の含量が50～75モル%の範囲にある。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、
[A]エチレンと、炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

(A-i)エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%の範囲にある

エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]：1～70重量%と、

[B] (a)エチレンと、(b)炭素数3～20の α -オレフィンおよび環状オレフィン系化合物から選ばれる少なくとも1種との共重合体で

あって、

(B-i)密度が $0.870 \sim 0.895 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある

エチレン系共重合体 [B] : $30 \sim 99$ 重量%

とからなることを特徴としている。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、組成物の MFR (190°C 、 2.16 kg 荷重) が、 $0.01 \sim 50 \text{ g} / 10$ 分の範囲にあることが好ましく、また前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] の密度 d_a とエチレン系共重合体 [B] の密度 d_b との比 (d_b / d_a) が 1.05 以下であることが好ましい。さらに前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] の (A-ii) 示差走査型熱量計 (DSC) で測定したガラス転移温度が -60°C 以下であって、結晶化度が 1% 以下であることが好ましく、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] は、(A-iii) 下記一般式 (1)

$$B \text{ 値} = [P_{0E}] / (2 \cdot [P_E] [P_0]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_0]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{0E}]$ は共重合体中の全ダイアド (dyad) 連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合であり、 ^{13}C -NMR スペクトルにより求められる。)

から求められる B 値は、 $0.9 \sim 1.5$ の範囲にあることが好ましい。

さらに前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] の (A-iv) 135°C デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、 $0.1 \sim 10.0 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが好ましい。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体を構成するエチレン系共重合体[B]の(B-ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートは、0.1～50g/10分の範囲にあることが好ましく、さらに(B-iii)示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)と密度(d)とが、

$$T_m < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満足していることが好ましい。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなることを特徴とする樹脂改質剤として好適である。

また本発明に係る樹脂の改質方法は、このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなるペレットを、改質しようとする樹脂と熔融ブレンドすることを特徴としている。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物①は、プロピレン系重合体[C-1]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]とからなる組成物であって、

(i)プロピレン系重合体[C-1]の含量が99～1重量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)が1～99重量%であり、

(ii)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との含量比([A]/[B])が、1/99～70/30であることを特徴としている。

前記プロピレン系重合体[C-1]の含量は98～60重量%であり、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)は2～40重量%であることが好まし

い。

前記プロピレン系重合体[C-1]の230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.01g/10分以上であることが好ましい。

このような本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体は、弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン系重合体[C-1]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物（エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との組成物）のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、

かつ両ピークが分離していることが好ましい。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物②は、
[C-2](1)ASTM D1238に準拠して測定されるメルトフローレート(MFR: 230℃、2.16kg荷重下)が0.1~400g/10分であり、

(2)常温n-デカン可溶成分を0.01~30重量%の量で含有し、該常温n-デカン可溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.2~10dl/gであり、

(3)常温n-デカン不溶成分の ^{13}C -NMR法により求められるペンタッドアイソタクティシティ(I_s)が0.95以上である、
プロピレン系重合体[C-1]: 20~93重量%と、

[AB-1]

[A-1]エチレンと、炭素数4~20の α -オレフィンとの共重合体であって、(i)エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50~



70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%であり、(ii)135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～10.0dl/gであるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]、および

[B-1](a)エチレンと、(b)炭素数3～20の α -オレフィンまたは環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体であって、(i)密度が0.870～0.895g/cm³の範囲にあり、

(ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが0.1～50g/10分の範囲にあるエチレン系共重合体[B-1]

からなる組成物であって、当該組成物総量を100重量%とした場合に、共重合体[B-1]が1～50重量%、共重合体[B-2]が50～99重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物組成物[AB-1]:6～79重量%と、

[D]無機充填剤:1～25重量%とからなることを特徴としている。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]の密度 d_1 と、エチレン系共重合体[B-1]の密度 d_2 との比(d_2/d_1)が1.05以下であることが好ましい。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物②は、弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン系重合体[C-2]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[B-1]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。

このようなプロピレン系重合体組成物②は成形体として使用され、さらに、シートまたは射出成形品として好適であり、さらに自動車

用内外装材または電気製品用筐体として好適である。

本発明に係るプロピレン系共重合体組成物③は、
[C-3] (1) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01

～1.0 dl/g の範囲にあり、

(2) プロピレンとプロピレン以外の炭素数 2～20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種との共重合体であって、 α -オレフィン含量が 1.5～10 モル%である

プロピレン・ α -オレフィン共重合体 [C-3] 20～95 重量%と、
[AB-1]

[A-1] エチレンと、炭素数 4～20 の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) エチレンから誘導される構成単位 (a) の含量が 50～70 モル%、炭素数 4～20 の α -オレフィンから誘導される構成単位 (b) の含量が 30～50 モル%であり、

(ii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が 0.1～1.0 dl/g であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 [A-1]、および

[B-1] (a) エチレンと、(b) 炭素数 3～20 の α -オレフィンまたは環状オレフィンから選ばれる少なくとも 1 つの化合物との共重合体であって、

(i) 密度が 0.870～0.895 g/cm³ の範囲にあり、

(ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが 0.1～50 g/10 分の範囲にあるエチレン系共重合体 [B-1] からなる組成物 [B-1] であって、当該組成物 [B-1] 総量を 100 重量%とした場

合に、共重合体[A-1]が1～50重量%、共重合体[B-1]が50～99重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[B-1]:5～80重量%と

からなることを特徴としている。

前記プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物③では、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]の密度 d_1 とエチレン系共重合体[B-1]の密度 d_2 との比(d_2/d_1)が1.05以下であることが好ましい。

このようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物③は、弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン・ α -オレフィン共重合体[A-2]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[B-1]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。

前記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]は、プロピレンの triad連鎖でみたマイクロアイソタクティシティーが0.8以上の範囲にあるものが好ましい。

また、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]は、GPCによる分子量分布(M_w/M_n)が6以下であることが好ましく、さらにガラス転移温度 T_g が -10°C 以下であることが好ましい。

本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物は成形体として使用され、シートあるいはフィルムとして好適であり、特に、フィラメントとし好ましい。また本発明に係るプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物は医療用容器またはチューブ、輸液用容器又はチューブとしても好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る新規共重合体、共重合体組成物およびその用途について具体的に説明する。

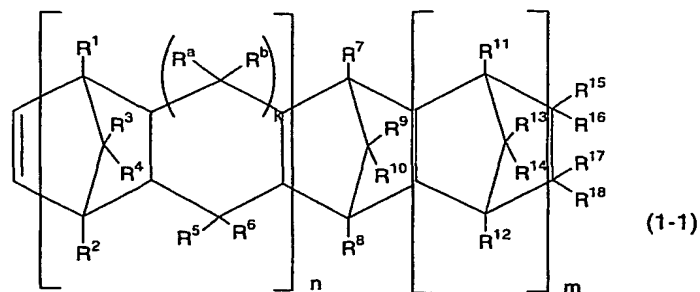
まず、本発明に係る新規エチレン系共重合体[I]について説明する。

[エチレン系共重合体[I]]

本発明に係るエチレン系共重合体[I]は、エチレンとエチレン以外の α -オレフィンとの共重合体であり、エチレンから誘導される構成単位とエチレン以外の α -オレフィンから誘導される構成単位とを含んでいる。本発明では、さらに環状オレフィンから誘導される構成単位が含まれていてもよい。

エチレン以外の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

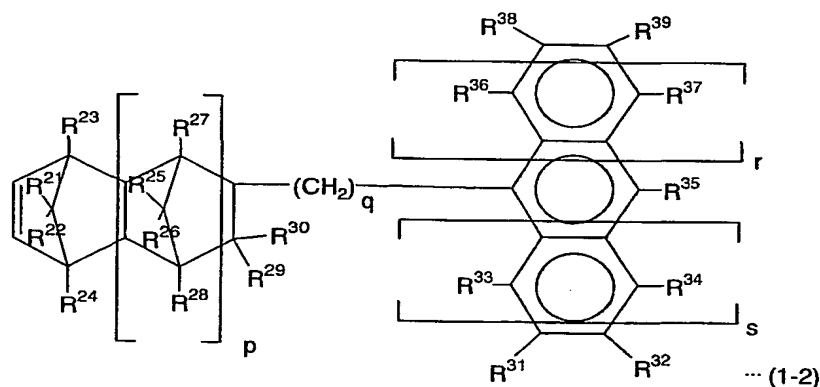
環状オレフィンとしては、下記一般式(1-1)または(1-2)で表される環状オレフィンが挙げられる。



式中、 n は 0 または 1 であり、 m は 0 または正の整数であり、 k は 0 または 1 である。なお k が 1 の場合には、 k を用いて表される環は 6 員環となり、 k が 0 の場合にはこの環は 5 員環となる。

$R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

さらに上記一般式 (1-1) において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して（互いに共同して）、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。



式中、 p および q はそれぞれ独立に、0 または正の整数であり、 r および s はそれぞれ独立に、0、1 または 2 である。また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

ここでハロゲン原子は、上記一般式 (1-1) 中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 15 のシクロアルキル基または芳香族

炭化水素基が挙げられる。より具体的には、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。ここで、 R^{29} および R^{30} が結合している炭素原子と、 R^{33} が結合している炭素原子または R^{31} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1 ～ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{29} と R^{33} とが、または、 R^{30} と R^{31} とが互いに共同して、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) またはプロピレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

さらに、 $r = s = 0$ のとき、 R^{35} と R^{32} または R^{35} と R^{39} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。上記のような一般式 (1-1) または (1-2) で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体 (ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-



ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

本発明に係るエチレン系重合体[I]は、MFR（190℃、2.16 kg荷重）が、0.01～50 g/10分、好ましくは0.01～30 g/10分の範囲にあることが望ましい。

① 常温デカン可溶成分

本発明に係るエチレン系重合体[I]は、常温デカン可溶成分を1～70重量%の範囲で含んでいる。常温デカン可溶成分は、好ましくは1～60重量%、さらに好ましくは1～50重量%、より好ましくは1～30重量%、特に好ましくは1～29重量%の範囲あることが望ましい。なお、常温とは室温のことであり、通常23℃のことをいう。

このような常温デカン可溶成分は、(i)エチレンから誘導される構成単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなる。

常温デカン可溶成分中の(i)エチレンから誘導される構成単位の

含量が 50 ～ 75 モル% の範囲にある。エチレンから誘導される構成単位の含量は、好ましくは 55 ～ 75 モル%、さらに好ましくは 60 ～ 72 モル% であり、特に好ましくは 60 ～ 70 モル% であることが望ましい。なお、残りは (ii) 炭素数 4 以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなるが、常温デカン可溶成分は、合計して 3 モル% 以下の範囲で、前述した環状オレフィン、プロピレン、その他成分などが含まれていてもよい。

デカン可溶成分は、示差走査型熱量計 (DSC) で測定したガラス転移温度が -60°C 以下、好ましくは -65°C 以下であり、結晶化度が 1 % 以下、好ましくは 0.5 % 以下であることが望ましい。

また、このようなデカン可溶成分は、 135°C 、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $0.1 \sim 10.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $1 \sim 8 \text{ dl/g}$ 、より好ましくは $2 \sim 7 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが望ましい。

さらにこのようなデカン可溶成分は、下記一般式 (1) 下記一般式 (1) で表される B 値が、 $0.9 \sim 1.5$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.2$ であることが望ましい。

$$B \text{ 値} = [P_{oE}] / (2 \cdot [P_E] [P_o]) \quad \cdots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_o]$ は重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{oE}]$ は重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合であり、 ^{13}C -NMR スペクトルにより求められる。)

この B 値は、エチレン系重合体中のエチレンと炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J. C. Randall



(Macromolecules, 15, 353(1982))、J. Ray (Macromolecules, 10, 773(1977)) らの報告に基づいて求めることができる。

上記 B 値が大きいほど、エチレン系重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なお B 値が 1.0 よりも小さくなるほどエチレン系重合体の組成分布は広くなり、取扱性が低下することがある。

このような常温デカン可溶成分の密度 (d_B) と、エチレン系重合体の密度 (d_A) とエチレン系重合体 [B] の密度 d_b との比 (d_B/d_A) は、1.01 ~ 1.05、好ましくは 1.01 ~ 1.04 の範囲内にあることが望ましい。

エチレン系重合体の (d_B/d_A) が上記の範囲内にあると、エチレン系重合体は、透明性及び破断伸びに優れ、さらには改質剤としての性能に優れる。

② 常温デカン不溶成分

また、本発明に係るエチレン系重合体では、常温デカン不溶成分は、エチレン由来の構成単位と、炭素数 3 以上の α -オレフィン由来の構成単位または環状オレフィン由来の構成単位から選ばれる少なくとも 1 つ以上を含んでなる。特に、エチレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体が望ましい。

常温デカン不溶成分は、190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが 0.1 ~ 50 g/10 分、好ましくは 0.3 ~ 30 g/10 分の範囲にあることが望ましい。

また常温デカン不溶成分は、示差走査型熱量計 (DSC) で測定

した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) と密度 (d) とが

$$T_m < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満足することが望ましい。

本発明に係るエチレン系重合体は、64℃のデカンには、完全に可溶であることが望ましい。

さらに、このような本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが40～60 g/10分の範囲にあるホモポリプロピレンと、75/25（ホモPP/エチレン系重合体）重量比でブレンドし、弾性率の温度依存性を測定したとき、ホモポリプロピレンのガラス転移温度に起因する減衰率 ($\tan \delta$) のピークと、エチレン系重合体のガラス転移温度に起因する減衰率 ($\tan \delta$) のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。なお、明確に2つのピークが現れる場合、すなわち、2つのピークの最高点同士の間には鞍部が存在する場合を「分離している」と判断する。このような「分離している」2つのピークを有するエチレン系重合体は、耐衝撃性および剛性がともに優れているものとなる。

なお、このように明確な2つのピークが現れずに、ピークが「融合している」場合、このようなプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が低下することがある。

減衰率のピークの確認は、前記性質を満足するホモポリプロピレンとエチレン系重合体とを、シリンダー温度200℃にて二軸混練機または二軸押出機で熔融混練し、ペレット化し、次いで得られたペレットを200℃で射出成形して試験片を作成し、粘弾性を測定することによって行われる。粘弾性の測定は、後述の実施例で詳述



する。

本発明におけるエチレン系重合体の常温デカン分別成分は、具体的に試料 5 g を、室温 (23℃) デカン 200 ml 中に 5 時間浸漬し、攪拌したのち、残留物を室温 (23℃) 下 G 4 ガラスフィルターで濾別し、固相 (不溶成分) および濾液 (可溶成分) をそれぞれ乾燥することによって得ることができる。また、64℃デカン分別成分は、具体的に試料 5 g を沸騰デカン 200 ml 中に 5 時間浸漬し、溶解したのち、64℃まで冷却し、析出した固形分を G 4 ガラスフィルターで濾別し、固相 (不溶成分) および濾液 (可溶成分) をそれぞれ乾燥することによって得ることができる。

本発明に係るエチレン系重合体の示差走査型熱量計 (DSC) で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) は、40～90℃、45～90℃、さらに好ましくは 55～90℃ の範囲にあることが望ましい。

このようなエチレン系重合体は、例えば後述する [A] と [B] とを、[A] を 1～70 重量%、[B] を 30～99 重量% となるようにブレンドすることにより得ることができる。なお [A] および [B] の製法については後述する。

[エチレン系共重合体組成物 [II]]

次に、本発明に係るエチレン系共重合体組成物 [II] は、下記 (b-1)～(b-3) で示される特性を満足するエチレン系共重合体 [I'] を含むことを特徴としている。

(b-1) 64℃デカン可溶成分の示差走査型熱量計 (DSC) で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) が 40～90℃、好ま

しくは50～90℃の範囲にある。

(b-2)常温デカン可溶成分を64℃デカン可溶成分の1～70重量%の範囲で含み、常温デカン可溶成分は、好ましくは1～60重量%、さらに好ましくは1～50重量%、特に好ましくは1～29重量%の範囲あることが望ましい。なお、常温とは室温のことであり、通常は23℃のことをいう。

(b-3)該常温デカン可溶成分が、(i)エチレンから誘導される構成単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、かつ常温デカン可溶成分中の(i)エチレンから誘導される構成単位の含量が50～75モル%の範囲にある。エチレンから誘導される構成単位の含量は、好ましくは55～75モル%、さらに好ましくは60～72モル%であり、特に好ましくは60～70モル%であることが望ましい。なお、残りは(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなるが、常温デカン可溶成分は、合計して3モル%以下の範囲で、前述した環状オレフィン、プロピレン、その他成分などが含まれていてもよい。

常温デカン可溶成分および不溶成分は前記したエチレン系重合体[I]と同様のものがあげられる。

また、64℃デカン可溶成分は、前記したエチレン系重合体[I]の常温デカン可溶成分と、64℃までの温度で溶解する成分である。

64℃デカン可溶成分であって常温デカン不溶成分である成分は、前記したエチレン系重合体[I]の常温デカン不溶成分と同じものがあげられる。

このような本発明に係るエチレン系共重合体組成物[II]は、以上

のようなエチレン系重合体[I']を、組成物中に、1～99重量%、好ましくは5～95重量%の量で含むことが望ましい。

エチレン系重合体[I']以外の成分としては、特に制限されるものではなく、たとえば、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン系重合体などである。本発明に係るエチレン系共重合体組成物[II]は140℃デカンに可溶であることが好ましい。また、本発明に係るエチレン系共重合体組成物には、さらに無機添加剤などが添加されておてもよい。このような組成物[II]の具体的な一態様については、後述するものが挙げられる。

[プロピレン系共重合体組成物[III]]

本発明に係る共重合体組成物[III]は、プロピレン系共重合体を含み、かつ組成物が、下記(c-1)～(c-3)で示される特性を満足することを特徴としている；

(c-1) 64℃デカン可溶成分を1～99重量%の範囲で含み、かつ該64℃デカン可溶成分の示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)が40～90℃、好ましくは50～90℃の範囲にある。

(c-2) 常温デカン可溶成分を、64℃デカン可溶成分の1～70重量%の範囲で含む。常温デカン可溶成分は、好ましくは1～60重量%、さらに好ましくは1～50重量%、より好ましくは1～30重量%、特に好ましくは1～29重量%の範囲あることが望ましい。

(c-3) 該常温デカン可溶成分が、(i)エチレンから誘導される構成単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、かつ常温デカン可溶成分中の(i)エチレンから誘導され

る構成単位の含量が50～75モル%の範囲にある。エチレンから誘導される構成単位の含量は、好ましくは55～75モル%、さらに好ましくは60～72モル%であり、特に好ましくは60～70モル%であることが望ましい。なお、残りは(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなるが、常温デカン可溶成分は、合計して3モル%以下の範囲で、前述した環状オレフィン、プロピレン、その他成分などが含まれていてもよい。

このような常温デカン可溶成分は、(i)エチレンから誘導される構成単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなる共重合体であり、具体的には前記したエチレン系重合体[I]と同じものがあげられる。

また、常温デカン不溶成分は、エチレン由来の構成単位と、炭素数3以上の α -オレフィン由来の構成単位または環状オレフィン由来の構成単位から選ばれる少なくとも1つ以上を含んでなる重合体であり、具体的には前記したエチレン系重合体[I]と同じものがあげられる。

64℃デカン可溶成分であって常温デカン不溶成分である成分は、前記したエチレン系重合体[I]の常温デカン不溶成分と同じものがあげられる。

64℃デカン不溶成分としては、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンとエチレンまたは炭素原子数が4～20の α -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が4～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、

1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィン、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。これらのうち、プロピレン単独重合体、エチレン含量が2～40モル%の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量が0.5～10モル%の結晶性プロピレン・エチレンランダム共重合体が好ましい。

また、このような64℃デカン不溶成分の密度は、通常0.885～0.910 g/cm³、好ましくは0.890～0.910 g/cm³、より好ましくは0.895～0.910 g/cm³の範囲にあるのが望ましい。

さらに、このような64℃デカン不溶成分の屈折率は、通常1.490～1.510、好ましくは1.495～1.510、より好ましくは1.500～1.510の範囲にある。

このような64℃デカン付溶成分は通常、140℃デカンに可溶であることが好ましい。本発明に係るプロピレン系重合体組成物に対し、さらに無機充填剤などが添加されていてもよい。

本発明では、このようなデカン不溶成分中に、90モル%以上、好ましくは95モル%以上のプロピレン由来の構成単位が含まれていることが望ましい。

このような本発明に係る共重合体組成物[III]は、重合体自身の剛性を保ったまま、特に破断点強度や低温での耐衝撃性が改質されているという特性を具備している。

以上のような本発明に係る組成物は、たとえば後述するプロピレ

ン共重合体[C]と、前記した重合体[A]と重合体[B]とを、[C]を1～99重量%、[A]+[B]（[A]と[B]との合計）を99～1重量%、[A]/[B]重量比が1/99～70/30（重量比）の割合でブレンドすることで得ることができる。

[エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物]

次に、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物について説明する。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]：1～70重量%、好ましくは1～60重量%、より好ましくは1～40重量%、さらに好ましくは1～30重量%、特に好ましくは3～29重量%と、エチレン系共重合体[B]：30～99重量%、好ましくは40～99重量%、より好ましくは60～99重量%、さらに好ましくは70～99重量%、特に好ましくは71～97重量%とからなる。（なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との合計は100重量%である。）

エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、エチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体である。

炭素数4～20の α -オレフィンとしては、前記エチレン系重合体[I]で例示したものと同様のものが挙げられる。

(A-i)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]中の各構成単位の含量
エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]中のエチレンから誘導され

る構成単位(a)の含量は、50～70モル%、好ましくは、50～68モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%、好ましくは32～50モル%である。各構成単位の含量が上記範囲内にあると、ブロッキング性に優れた組成物を得ることができる。

本発明で使用するエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、下記(A-ii)～(A-iv)のいずれかの特性を有していることが好ましく、特に(A-ii)～(A-iv)のすべての特性を満足していることが望ましい。

(A-ii) ガラス転移温度と結晶化度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が -60°C 以下、好ましくは -65°C 以下であり、結晶化度が1%以下、好ましくは0.5%以下である。

(A-iii) B値

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、下記一般式(1) 下記一般式(1)で表されるB値が、0.9～1.5、好ましくは1.0～1.2である。

$$B \text{ 値} = [P_{0E}] / (2 \cdot [P_E] [P_0]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_0]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{0E}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合であり、 ^{13}C -NMR スペクトルにより求められる。)

このB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]中のエチレン

と炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J. Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))らの報告に基づいて求めることができる。

上記 B 値が大きいほど、エチレンまたは α -オレフィン共重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一樣であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なお B 値が 1.0 よりも小さくなるほどエチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、取扱性が低下することがある。

(A-iv) 極限粘度

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ～ 10.0 dl/g、好ましくは 1 ～ 8 dl/g、より好ましくは 2 ～ 7 dl/g の範囲にある。

さらに本発明で使用されるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、さらに、下記 (A-v) ～ (A-vi) で表される特性を満足していることが望ましい。

(A-v) 密度

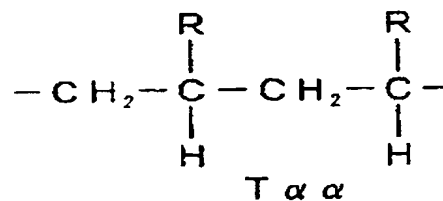
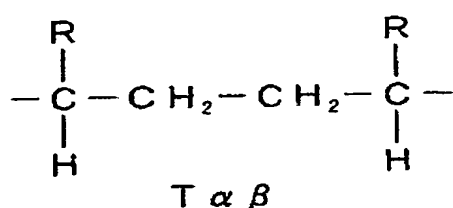
本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、密度が 0.863 g/cm³以下であり、好ましくは 0.855 ～ 0.860 g/cm³の範囲にあることが望ましい。

(A-vi) $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、¹³C-NMR スペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比 (T

$\alpha \beta / T \alpha \alpha$) が 0.5 以下、好ましくは、0.2 以下、より好ましくは 0.01 未満である。

ここで ^{13}C -NMR スペクトルにおける $T \alpha \alpha$ および $T \alpha \beta$ は、炭素数 4 以上の α -オレフィンから誘導される構成単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示すように第 3 級炭素に対する位置が異なる 2 種類の CH_2 を意味している。



このような $T \alpha \beta / T \alpha \alpha$ 強度比は、下記のようにして求められる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の ^{13}C -NMR スペクトルを、たとえば日本電子(株)製 JEOL-GX270 NMR 測定装置を用いて測定する。測定は、試料濃度 5 重量%になるように調整されたヘキサクロボタジエン/ d_6 -ベンゼン=2/1 (体積比) の混合溶液を用いて、67.8 MHz、25 °C、 d_6 -ベンゼン(128ppm)基準で行なう。測定された ^{13}C -NMR スペクトルを、リンデマンアダムスの提案(Analysis Chemistry43, p1245(1971))、J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989)) に従って解析して、 $T \alpha \beta / T \alpha \alpha$ 強度比を求める。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]は、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。

メタロセン系触媒

このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および／またはメタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(c)とから形成されていてもよく、さらに(a)、(b)および／または(c)とともに有機アルミニウム化合物(d)とから形成されていてもよい。

以下にこれらの各成分について説明する。(a)メタロセン化合物本発明で用いられるメタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物(a)は、周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的には下記一般式(2)で表される。



[一般式(2)中、Mは周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属、xは遷移金属Mの原子価、Lは配位子である。]

一般式(2)において、Mで示される遷移金属の具体的なものとしては、ジルコニウム、チタンおよびハフニウムなどがあげられる。

一般式(2)において、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子Lとしては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-、t-、ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタ

ジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

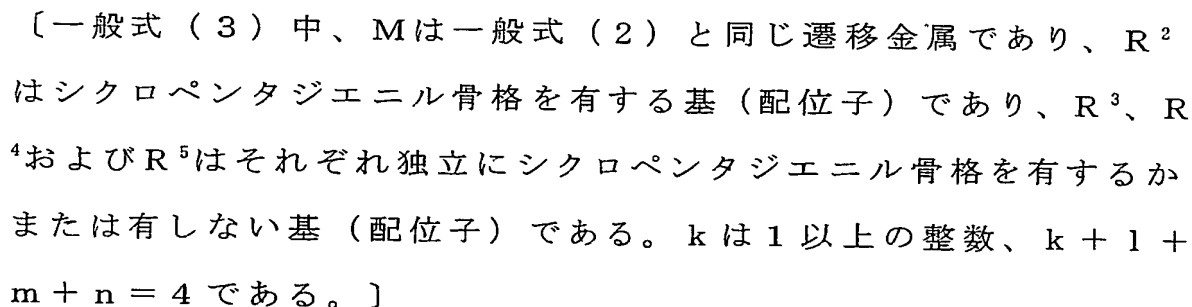
上記シクロペンタジエニル骨格を有する基は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。一般式(2)で表される化合物が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）Lとしては、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基（ $-SO_3R^a$ ）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基などが挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。スルホン酸含有基 ($-SO_3R^a$) としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

前記一般式（２）で表されるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が４である場合、より具体的に、下記一般式（３）で表される。



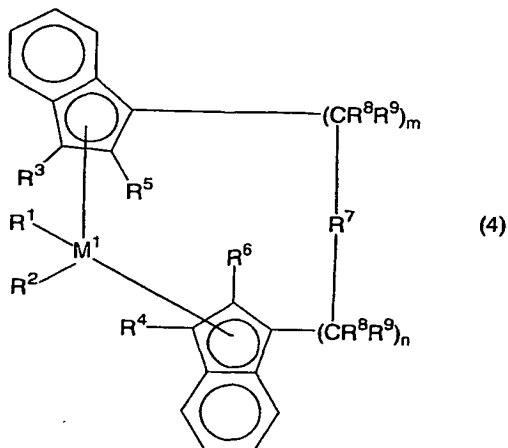
このようなメタルセン化合物(a)としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエ

ニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n-ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジブロミド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムブトキシクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムベンジルクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムフェニルクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムハイドライドクロリド、などが挙げられる。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1, 2-および1, 3-置換体を含む。

また本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物 (a) を用いることができる。

さらにメタロセン化合物 (a) として、前記一般式 (3) 中の、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも 2 個、たとえば R^2 および R^3 がシク

ロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも



も 2 個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このとき R^4 および R^5 はそれぞれ独立に一般式（2）中で説明したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 L と同様である。

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物 (a) としては、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、および下記一般式（4）で表される特開平 4-268307 号記載のメタロセン化合物が挙げられる。

上記一般式（4）中、 M^1 は周期律表の第 IVB 族の金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられる。また上記一般式（4）において、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異



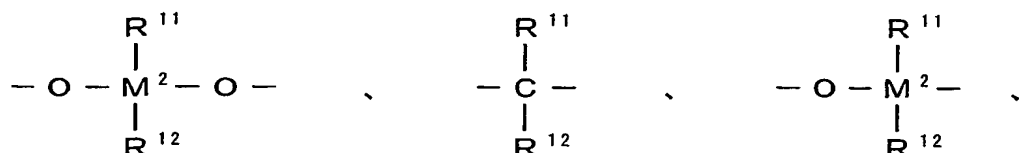
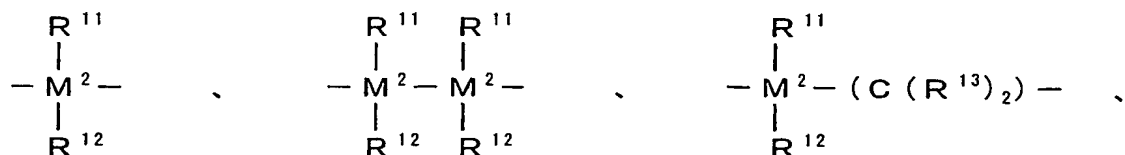
なっているとしてもよく、具体的には、水素原子；炭素数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 3 のアルキル基；炭素数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 3 のアルコキシ基；炭素数 6 ～ 10、好ましくは 6 ～ 8 のアリール基；炭素数 6 ～ 10、好ましくは 6 ～ 8 のアリールオキシ基；炭素数 2 ～ 10、好ましくは 2 ～ 4 のアルケニル基；炭素数 7 ～ 40、好ましくは 7 ～ 10 のアリールアルキル基；炭素数 7 ～ 40、好ましくは 7 ～ 12 のアルキルアリール基；炭素数 8 ～ 40、好ましくは 8 ～ 12 のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

さらに上記一般式 (4) において、 R^3 および R^4 は水素原子；ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子；ハロゲン化されていてもよい炭素数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 4 のアルキル基；炭素数 6 ～ 10、好ましくは 6 ～ 8 のアリール基； $-N(R^{10})_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSi(R^{10})_3$ 、 $-Si(R^{10})_3$ または $-P(R^{10})_2$ 基である。上記 R^{10} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 3 のアルキル基；または炭素数 6 ～ 10、好ましくは 6 ～ 8 のアリール基である。 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なっているとしてもよく、特に水素原子であることが好ましい。

上記一般式 (4) において、 R^5 および R^6 は、水素原子を除いて、 R^3 および R^4 で例示した基と同様のものが挙げられる。 R^5 および R^6 は、互いに同じでも異なっているとしてもよく、好ましくは同じである。 R^5 および R^6 としては、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはハロゲン置換アルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基およびイソブチル基またはトリ

フルオロメチル基などであり、特にメチル基が好ましい。

一般式 (4) において、 R^{11} は



$-B(R^{11})-$ 、 $-Al(R^{11})-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $-N(R^{11})-$ 、 $=CO$ 、 $-P(R^{11})-$ または $-P(O)(R^{11})-$ である。

上記 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子；ハロゲン原子；炭素数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、さらに好ましくはメチル基；炭素数 1～10 のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基；炭素数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基；炭素数 6～10 のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基；炭素数 1～10、好ましくは 1～4 のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基；炭素数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基；炭素数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基；炭素数 8～40、好ましくは 8～12 のアリールアルケニル基；または炭素数 7～40、好ましくは 7～12 のアルキルアリール基である。

「 R^{11} と R^{12} 」または「 R^{11} と R^{13} 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよい。

上記 M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたは錫であり、好ましくはケイ

素またはゲルマニウムである。

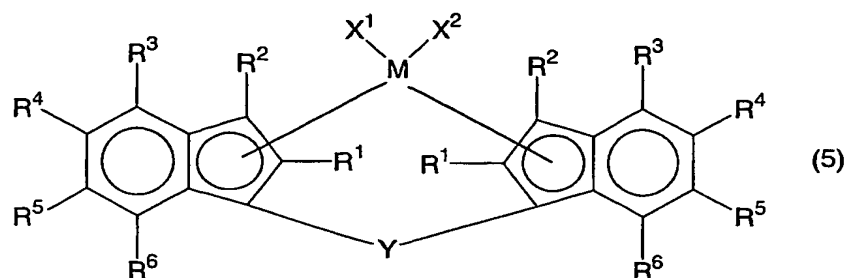
上記 R^7 は、 $-C(R^{11})(R^{12})-$ 、 $-Si(R^{11})(R^{12})-$ 、 $-Ge(R^{11})(R^{12})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $-P(R^{11})-$ または $-P(O)(R^{11})-$ であることが好ましい。

一般式 (4) において、 R^8 および R^9 としては上記 R^{11} と同じものがあげられる。 R^8 および R^9 は互いに同じであっても異なってもよい。一般式 (4) において、 m および n はそれぞれ 0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 であり、 $m+n$ は 0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 である。 m および n は互いに同じであっても異なってもよい。

また、前記一般式 (3) で表されるメタロセン化合物 (a) としては、*rac*-エチレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライド、*rac*-ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライドなどを用いることもできる。

これらのような一般式 (3) で表されるメタロセン化合物 (a) は、公知の方法にて製造することができる (たとえば、特開平 4-268307 号公報参照)。

さらにまた、一般式 (3) で表されるメタロセン化合物 (a) として、下記一般式 (5) で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



一般式（５）において、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。一般式（５）中、R¹ および R² はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリーラルアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基；

前記炭化水素基にハロゲン原子が置換した炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基；

メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、

トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基、などのケイ素含有基；

ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；

前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；

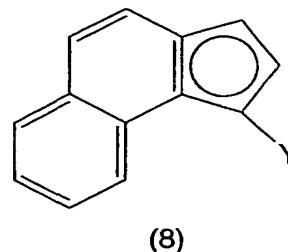
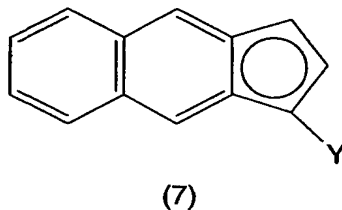
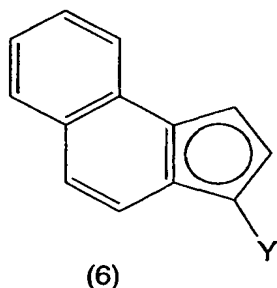
アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；

ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノ等のフォスフィノ基などのリン含有基などが挙げられる。

これらのうち、炭化水素基が好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素数 1 ～ 3 のアルキル基が好ましい。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基または炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基で

ある。これらは、前記 R^1 および R^2 と同様のものが挙げられる。これらのうち、水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。

また R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも 1 組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を形成していてもよく、芳香族環を含む配位子としては、下記一般式 (6) ~ (8) で表されるものが挙げられる。



このような一般式 (5) で表されるメタロセン化合物 (a) は、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち (芳香族環を形成する基以外の基は) 炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が 2 種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

一般式 (5) において、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。

ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基の具体的なものとしては、前記 R^1 および R^2 で例示したものと同様のものが挙げられる。

またイオウ含有基としては、前記 R^1 、 R^2 と同様の基、およびメ

チルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

一般式(5)において、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ (ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

[R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。]

このようなYとしては、具体的に、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリーラルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基；

クロロメチレンなどの上記炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基などの 2 価のケイ素含有基；

上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した 2 価のゲルマニウム含有基；

上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した 2 価のスズ含有基置換基などが挙げられる。

これらのうち、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基であることが好ましく、さらに 2 価のケイ素含有基が好ましく、特にアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基が好ましい。

このような一般式 (5) で表される化合物では、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち、 R^3 を含む 2 個の基が炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、特に、 R^3 と R^5 、または R^3 と R^6 がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2 級または 3 級アルキル基であることが好ましく、このようなアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。ハロゲン原子、ケイ



素含有基としては、前記 R^1 、 R^2 で例示した置換基が挙げられる。
さらに R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の中で、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。炭素数 1 ～ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの鎖状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、トリルメチル基などのアリアルアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

このようなメタロセン化合物(a)として、具体的には、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換したメタロセン化合物(a)を用いることもできる。

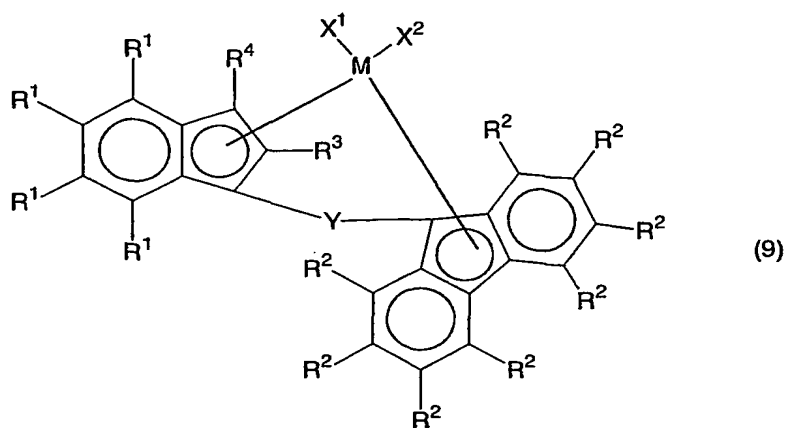
上記メタロセン化合物(a)は、通常ラセミ体として用いられるが、*R*型または*S*型を用いることもできる。

また、一般式(5)で表されるメタロセン化合物(a)として、

R³がフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基（ペリナフテニル基）、アセアントリレニル基などの炭素数6～16のアリール基であるメタロセン化合物(a)も好ましく使用することができる。これらのアリール基は、前記R¹と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。このうち、特にフェニル基、ナフチル基が好ましい。

このようなメタロセン化合物として、具体的には、rac-ジメチルシリレン-ビス（4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

また上記化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。また、下記一般式（9）で表される遷移金属化合物を用いることもできる。



式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R¹は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が、炭素原子数11～20のアリール基、炭素原子数12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、R¹により形成される環はR¹が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。

R¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成した例としては、縮合したフェニル基、縮合したシクロヘキシル基、縮合したシクロペンタジエニル基、縮合したジヒドロ

シクロペンタジエニル基、縮合したインデニル基、縮合したテトラヒドロインデニル、縮合したフルオレニル基、縮合したテトラヒドロフルオレニル基、縮合したオクタヒドロフルオレニル基などが挙げられる。なお、これらの基は、鎖状アルキル基、環状アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基またはリン含有基で置換されていてもよい。

アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成している R^1 以外の R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

炭素原子数が11～20のアリール基としては、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素原子数が1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げらる。

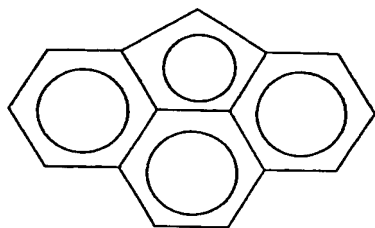
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、

トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの基が挙げられる。

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。 R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

また、 R^2 で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 R^2 により形成される環は R^2 が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している R^2 以外の R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

なお、 R^2 で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記のような構造となる態様も含まれる。



炭素原子数が 1 ～ 10 のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。

炭素原子数が 6 ～ 20 のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、 α - または β - ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が 7 ～ 40 のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数 8 ～ 40 のアリールアルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が 7 ～ 40 のアルキルアリール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が 2 ～ 10 のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、

ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、

酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基、

フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリアルアルコキシ基などが挙げられ、

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられ、

窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリアルアミノ基またはアルキルアリアルアミノ基などが挙げられ、

リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。

これらのうち R^2 は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。

このような置換基として R^2 を有するフルオレニル基としては、

2, 7-ジアルキル-フルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2, 7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数が1～5のアルキル基が挙げられる。

また、上述した R^1 と R^2 は、互いに同一でも異なってもよい。 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

これらのうち、 R^3 および R^4 は、少なくとも一方が炭素原子数が1～3のアルキル基であることが好ましい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基であり、具体的には、ハロゲン原子、酸素含有基、イオウ含有基および窒素含有基としては、前記と同様の原子または基を例示することができる。

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；

ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどのアリアル基などが挙げられ、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、 η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1,3-ブタジエン、 η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1-フェニル-1,3-ペンタジエン、 η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン、 η^4 -1,4-ビス（トリメチルシリル）-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、 η^4 -2,4-ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。

X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数が1～10の炭化水素基で置換されていてもよい。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-$

SO_2- 、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^5)-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^5)-$ 、 $-\text{BR}^5-$ または $-\text{AlR}^5-$

〔ただし、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、

具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基などの2価のケイ素含有基；

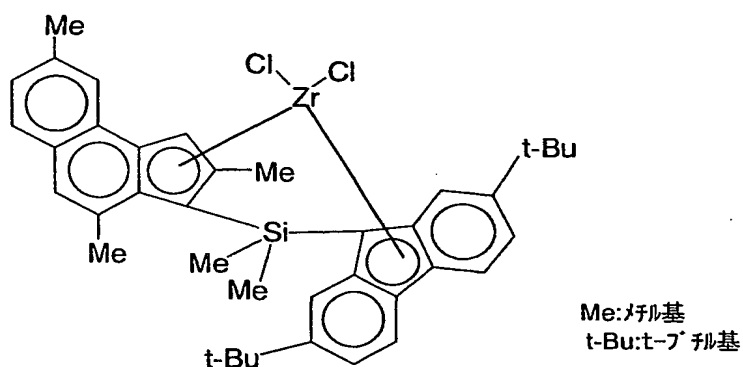
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基などが挙げられる。

これらの2価の基のうちでも、一般式(I)で表される-Y-の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、R⁵は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

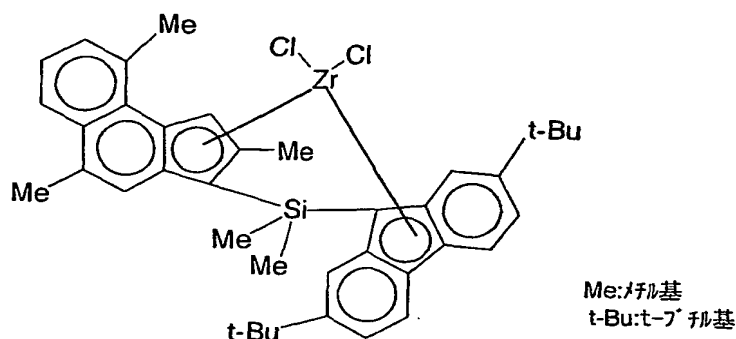
これらのうちYは、炭素原子数が1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。



なお、上記したジルコニウム化合物のうち、たとえばジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

また、ジメチルシリレン（2,6-ジメチル-4,5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの構造式は 以下に示したものである。



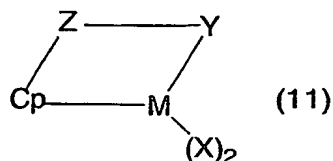
これらの触媒は、本出願人に係る出願である特願平 8-187563 号（特開平 9-235313 号公報参照）により合成できる。

また本発明では、メタロセン化合物(a)として、下記一般式(10)で表される化合物を用いることもできる。



〔一般式(10)中、Mは周期率表第IV族またはランタニド系列の金属である。L^aは非局在化π結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。Xはそれぞれ独立に水素、ハロゲンまたは20以下の炭素、ケイ素またはゲルマニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。〕

一般式(10)で表される化合物の中では、下記一般式(11)で表される化合物が好ましい。



一般式(11)中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、Xは一般式(10)と同様である。CpはMに π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素(たとえばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)、Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

このような一般式(11)で表される化合物としては、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、((t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなどが挙げられる。

また上記メタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物を挙げることできる。一般式(10)または(11)で表されるメタロセン化合物(a)としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。なお前記一般式(4)または(5)で表されるメタロセン化合物(a)では、中心の金属原子がチタンであることが好ましい。

本発明では、メタロセン化合物(a)は単独であるいは2種以上組合せて用いられる。またメタロセン化合物(a)は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。さらにメタロセン化

合物(a)は、担体と接触させて用いることもできる。

【0105】

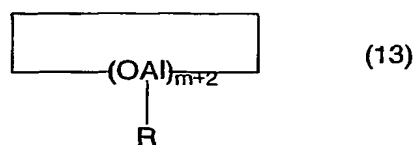
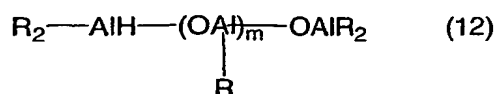
用いられる担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10～300 μ m、好ましくは20～200 μ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂等またはこれらの混合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgO等を例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂O等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50～1000m²/g、好ましくは100～700m²/gであり、細孔容積が0.3～2.5cm³/gであることが望ましい。該担体は、必要に応じて100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して用いられる。

さらに、本発明に用いることのできる担体としては、粒径が10～300 μ mである有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙

げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。



有機アルミニウムオキシ化合物 (b)

次にメタロセン系触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b) について説明する。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物 (b) であってもよい。

このような公知のアルミノオキサンは、具体的には下記一般式 (12) または (13) で表される。

一般式 (12) および (13) において、R はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、m は2以上、好ましくは5～40の整数である。]

一般式 (12) または (13) において、アルミノオキサンは一般式 (OAl(R¹)) で表されるアルキルオキシアルミニウム単位お

よび一般式 ($\text{OAl}(\text{R}^2)$) で表されるアルキルオキシアルミニウム単位 [ここで、 R^1 および R^2 は R と同様の炭化水素基を例示することができ、 R^1 および R^2 は相異なる基を表す] からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。上記のようなアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって調製することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒

に再溶解してもよい。

アルミノオキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

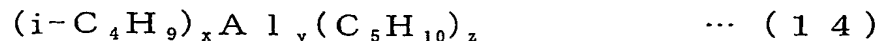
ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

また、この有機アルミニウム化合物として、一般式 (14)



(*x*、*y*、*z* は正の数であり、 $z \geq 2x$ である) で表わされるイソ

プレニルアルミニウムを用いることもできる。

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。アルミノオキシサンの調製の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

また前記ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のA1に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するA1原子の存在量（xミリモル）を測定することによ



り求められる (x %)。

イオン化イオン性化合物(c)

イオン化イオン性化合物 (イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある) (c)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

ルイス酸としては、Mg含有ルイス酸、Al含有ルイス酸、B含有ルイス酸などが挙げられ、このうちB含有ルイス酸が好ましい。B含有ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子を示す。) で表される化合物であり、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩であり、アニオンは前記メタロセン化合物(a)と反応することによりメタロセン化合物(a)をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。このようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウムアニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、

ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくは、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

このようなイオン性化合物として具体的には、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などのトリアルキル置換アンモニウム塩、

トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩、

ジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

また、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることもできる。

前記ボラン化合物としては、デカボラン（14）；ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオン塩などが挙げられる。

前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物(c)は、単独であるいは2種以上組合せて用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物(b)およびイオン化イオン性化合物(c)は、前記担体化合物に担持させて用いることもできる。

またメタロセン系触媒を調製するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物(b)またはイオン化イオン性化合物(c)とともに、必要に応じて有機アルミニウム化合物(d)を用いてもよい。

有機アルミニウム化合物(d)

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物(d)としては、たとえば下記一般式（15）で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



（式（15）中、 R^1 は炭素数1～12の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子または水素原子であり、 n は1～3である。）上記一般式（15）において、 R^1 は炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物(d)としては、具体的に、以下のような化合物が用いられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

また有機アルミニウム化合物(d)として、下記一般式(16)で表される化合物を用いることもできる。



(式(16)中、 R^1 は上記と同様であり、 Y は $-OR^2$ 基、 $-OS$

iR^3 基、 $-OAlR^4_2$ 基、 $-NR^5_2$ 基、 $-SiR^6_3$ 基または $-N(R^7)AlR^8_2$ 基であり、 n は1～2であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^8 はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^5 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^6 および R^7 はメチル基、エチル基などである。)このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(1) $R^1_nAl(OR^2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(2) $R^1_nAl(OSiR^3_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など；

(3) $R^1_nAl(OAlR^4_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など；

(4) $R^1_nAl(NR^5_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$ など；

(5) $R^1_nAl(SiR^6_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など；

(6) $R^1_nAl(N(R^7)AlR^8_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

上記一般式(15)および(16)で表される有機アルミニウム

化合物の中では、一般式 R^1_3Al 、 $R^1_nAl(OR^2)_{3-n}$ 、 $R^1_nAl(OAlR^4_2)_{3-n}$ で表わされる化合物が好ましく、特に R がイソアルキル基であり、 $n = 2$ である化合物が好ましい。

以上のようなメタロセン化合物 (a) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (b) および／またはイオン化イオン性化合物 (c) と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (d) とから形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィンとを、通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。

この共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。共重合をバッチ法で実施するに際しては、前記触媒成分は以下のような濃度で用いられる。

メタロセン化合物 (a) と有機アルミニウムオキシ化合物 (b) またはイオン化イオン性化合物 (c) とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物 (a) の濃度は、通常 0.00005 ～ 0.1 ミリモル／リットル (重合容積)、好ましくは 0.0001 ～ 0.05 ミリモル／リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比 (Al / 遷移金属) で、1 ～ 10000、好ましくは 10 ～ 5000 の量で供給される。

イオン化イオン性化合物 (c) の場合は、重合系内のメタロセン化合物 (a) に対するイオン化イオン性化合物 (c) のモル比 (イオン化イオン性化合物 (c) / メタロセン化合物 (a)) で、0.5 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 の量で供給される。



また有機アルミニウム化合物を用いる場合には、通常約 0 ～ 5 ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは約 0 ～ 2 ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。

共重合反応は、通常、反応温度が $-20 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、圧力が 0 を超えて 7.8 MPa (80 kgf/cm^2 、ゲージ圧) 以下、好ましくは 0 を超えて 4.9 MPa (50 kgf/cm^2 、ゲージ圧) 以下の条件下に行われる。

エチレンおよび α -オレフィン、は、上記特定組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにしてエチレンと α -オレフィンとを共重合させると、通常エチレン系重合体を含む重合液が得られる。この重合液は、常法により処理され、本発明に係るエチレン系重合体を得られる。

本発明に係るエチレン系重合体は樹脂改質剤として使用され、たとえばエチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン系重合体に配合して使用される。

エチレン系共重合体 [B]

本発明で用いられるエチレン系共重合体 [B] は、エチレンと、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン、または環状オレフィン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ化合物との共重合体である。

α -オレフィンとしては、具体的に、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、

4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく使用される。

環状オレフィンとしては、前記一般式 (1-1) または (1-2) で表される環状オレフィンが挙げられる。

さらに、エチレン、炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン、環状オレフィン以外に、本発明の目的を損なわない範囲内でポリエンが共重合されていてよい。

ポリエンとしては、環状ポリエン化合物が挙げられ、具体的には、5-エチリデン-2-ノボルネン、5-ビニル-2-ノボルネン、5-イソプロペニル-2-ノボルネン、ジシクロペンタジエン、および非共役トリエンまたはテトラエンなどが挙げられる。これらの中では、5-エチリデン-2-ノボルネン、ジシクロペンタジエンが好ましく用いられる。これらの環状ポリエン系化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]は、エチレンから誘導される構成単位の含量が80~93モル%であり、炭素数3~20の α -オレフィン、および環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が1~20モル%であることが望ましい。

(B-i) 密度

本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]の密度は、0.870

～0.895 g/cm³、好ましくは0.870～0.890 g/cm³、さらに好ましくは0.875～0.890 g/cm³の範囲にある。エチレン系共重合体[B]の密度が、このような範囲にあると、樹脂改質剤として、たとえばポリプロピレンなどの樹脂に配合したときに剛性と耐衝撃性とのバランスに優れた組成物を得ることができる。この範囲を越えると、衝撃強度が低下することがあり、また、樹脂組成物が硬くなることもある。

また本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]は下記(B-ii)～(B-iii)で示される特性を満足していることが好ましい。

(B-ii) メルトフローレート (MFR)

本発明で用いられるエチレン系共重合体[B]の190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートは、0.1～50 g/10分、好ましくは0.3～30 g/10分の範囲にある。

(B-iii) T_m と密度 (d)

最大ピーク位置温度と密度示差走査型熱量計 (DSC) で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) と密度 (d) とが、

$$T_m < 400 \times d - 250$$

$$\text{好ましくは、 } T_m < 450 \times d - 297$$

$$\text{より好ましくは、 } T_m < 500 \times d - 344$$

$$\text{特に好ましくは、 } T_m < 550 \times d - 391$$

で示される関係を満足している。

また本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[B]は、上記特性に加えて、室温における溶融張力(MT)と、190℃、2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレート(MFR)とが、 $MT \leq 2.2$

$\times MFR^{-0.84}$ である関係を満足していることが望ましい。

さらに、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[B]は、室温におけるn-デカン可溶成分量分率(W(重量%))と密度とが、

(a) $MFR \leq 10 \text{ g/10分}$ のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

好ましくは、 $W < 60 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

より好ましくは、 $W < 40 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

で示される関係を満たし、

(b) $MFR > 10 \text{ g/10分}$ のとき、

$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ で示される関係を満たしていることがより望ましい。

このようなエチレン系共重合体[B]は、前述のメタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、または環状オレフィンとからなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物とを共重合させることによって製造することができる。メタロセン系触媒としては、たとえば、以下のような化合物が挙げられる。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ

リド、ビス（ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムブトキシクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムベンジルクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムフェニルクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムハイドライドクロリドなど。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含む。また本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属 またはハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を用いることができる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物

さらに、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の密度 d_a とエチレン系重合体[B]の密度 d_b との比 (d_b/d_a) は、1.05以下であり、好ましくは1.04以下であることが望ましい。下限は1.01であることが好ましく、1.02であることがより望ましい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物の (d_b/d_a) が上記の

範囲内にあると、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、透明性及び破断伸びに優れ、さらには改質剤としての性能に優れる。

このような本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、熱可塑性樹脂の耐衝撃性および剛性の改質剤として有用である。このような熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールなどを例示することができる。なお、極性基含有熱可塑性樹脂を改質する場合には、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を不飽和カルボン酸によりグラフト変性してもよい。

以上のような本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物は、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体と、特定のエチレン系共重合体とからなるため、熱可塑性樹脂、特にポリプロピレンの改質剤として使用すると、樹脂の剛性と破断点強度・耐衝撃強度のバランスを向上させることが可能であり、さらに改質の際に、ブロッキングなどをおこさないため、作業性がよい。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を改質剤として用いる際には、押し出し機などの連続的に混練・排出する装置を使用することが好ましい。混練は排出しようとする樹脂の融点または軟化点以上、かつ400℃以下で行なうことが望ましい。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を改質剤として用いて、ポリプロピレンなどの樹脂を改質するには、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物から、押出成形または射出成形などにより、ペレットを成形し、このペレットを改質しようとする樹脂に溶融ブレンドすればよい。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を改質剤として用いると、ポリプロピレン樹脂などの樹脂の剛性を保ったまま、特に低温での耐衝撃性や引張伸び強度を改質することができる。

本発明に係る樹脂の改質方法は、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなるペレットを改質しようとする樹脂と熔融ブレンドすることを特徴としている。このような改質方法によれば、熱可塑性樹脂の改質に際して、ブロッキングなどが起こることなく、剛性と破断点強度・耐衝撃強度のバランスに優れた樹脂組成物を得ることが可能であり、このため、このような改質方法は、改質熱可塑性樹脂の生産性および操作性に優れる。

[プロピレン系重合体組成物]

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]とを含む組成物であり、すなわち、プロピレン系重合体と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体共重合体組成物[AB]とを含む組成物である。

第1のプロピレン系重合体組成物①

本発明に係る第1のプロピレン系重合体組成物①は、プロピレン系重合体[C-1]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]とからなる組成物であり、すなわち、プロピレン系重合体と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物[AB]とを含む組成物である。

このようなプロピレン系重合体組成物①中のプロピレン系重合体

[C-1]の含量は、99～1重量%、好ましくは98～60重量%、さらに好ましくは95～65重量%であり、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)は、2～40重量%、好ましくは5～35重量%である。

またプロピレン系重合体組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との含量の比([A]/[B])は、前述のエチレン・ α -オレフィン共重合体と同様であり、1/99～70/30であり、そのうち好ましい態様の1つは、3/97～30/70であり、特に好ましくは3/97～29/71である。

このようなプロピレン系重合体組成物は、弾性率の温度依存性を3℃毎に測定しプロットしたとき、プロピレン系重合体[C-1]のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークと、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物(エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との組成物)のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。なお、明確に2つのピークが現れる場合、すなわち2つのピークの最高点同士の間には鞍部が存在する場合を「分離している」と判定する。このような「分離している」2つのピークを有するプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性がともに優れている。

なお、このような明確に2つのピークが現れずに、ピークが「融合している」場合、このようなプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が低下することがある。

また、プロピレン系重合体[C-1]として230℃、2.16kg荷重

で測定したMFRが0.01g/10分以上、好ましくは0.5～200g/10分、さらに好ましくは1～200g/10分の範囲にあることが望ましい。

このようなプロピレン系重合体[C-1]を用いると、剛性と引張破断点伸びおよび／または低温衝撃性のバランスが優れ、しかも流動性に優れたプロピレン系重合体組成物を得ることができる。

プロピレン系重合体[C-1]は、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンとエチレンまたは炭素原子数が4～20の α -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が4～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは1種単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。

本発明では、プロピレン単独重合体、エチレン含量が2～40モル%の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量が0.5～10モル%の結晶性プロピレン・エチレンランダム共重合体が好ましい。

上記したエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を使用する場合、特にMFRが4g/10分以上のプロピレン系重合体[C-1]に配合すると、上記したエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物によって、重合体自身の剛性を保ったまま、特に破断点強度や低温での耐衝撃

性が改質された組成物を得ることができる。

また、このようなプロピレン系重合体[C-1]の密度は、通常 $0.885 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.890 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.895 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあるのが望ましい。

さらに、このようなプロピレン系重合体[C-1]の屈折率は、通常 $1.490 \sim 1.510$ 、好ましくは $1.495 \sim 1.510$ 、より好ましくは $1.500 \sim 1.510$ の範囲にあることが望ましい。

このような特性を有するプロピレン系重合体[C-1]は、種々の方法により製造することができるが、たとえば、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とから形成される触媒、もしくはこれら両成分および電子供与体から形成される高活性チタン触媒、またはメタロセン化合物とアルミノキサンとから形成される触媒、またはこれらの触媒を混合した触媒を用いて製造することができる。また、プロピレン系重合体[C-1]がブロック共重合体である場合には、多段重合時に、各段ごとに前記触媒から選ばれる異なった触媒を用いて製造することもできる。

本発明に係るオレフィン系樹脂組成物①の調製法としては特に制限はなく、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]、エチレン系共重合体[B]およびプロピレン系重合体[C-1]を一括して混練することが可能であり、また、プロピレン系重合体[C-1]と、前記したエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物とを、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスなどのインターナルミキサー類による混合法等々の従来公知の方法で混練することにより製造することがで

きる。本発明では、後者のほうが作業性の点から好ましい。

なお、本発明に係るプロピレン系重合体組成物①の調製では、本発明の目的を損なわない範囲内で、スチレン系熱可塑性エラストマーを入れてもよい。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン類と共役ジエン化合物のブロック共重合体が挙げられる。

このスチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-メトキシスチレン、ビニルナフタレンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうち、スチレンが好ましい。

共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらの中でもブタジエン、イソプレンが好ましい。

このようなスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的に、スチレン・ブタジエンジブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・イソプレンジブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・ブタジエンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物を挙げることができる。

本発明では、スチレン系化合物から導かれる構成単位と共役ジエ

ン化合物から導かれる構成単位の重量比が、10 / 90 ~ 65 / 35、好ましくは20 / 80 ~ 50 / 50であるスチレン系熱可塑性エラストマーを用いることが望ましい。

なお、このスチレン系熱可塑性エラストマーの分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状またはこれらの組合せなどいずれであってもよい。また、本発明では、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物およびプロピレン系重合体[C-1]以外に、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、軟化剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、老化防止剤、加工助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、防曇剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。また、タルク、ガラス繊維などの公知の無機充填剤を配合しても良い。この場合、無機充填剤は、プロピレン重合体組成物100重量部に対して、1~40重量部配合されていることが好ましい。

以上のような本発明に係るプロピレン系重合体組成物①は、押出成形、射出成形、インフレーション成形、カレンダー成形などの成形方法により、フィルム、シート、パイプなどの各種成形体に成形することができる。得られた成形体は、歪み回復性などにも優れている。

そして、本発明のプロピレン系重合体組成物は、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体と特定のエチレン系共重合体とを含有しているため、樹脂の剛性と破断点強度・耐衝撃強度のバランスに優れ

る。

第2のプロピレン系重合体組成物②

本発明に係る第2のプロピレン系重合体組成物②は、プロピレン系重合体[C-2]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]と、[D]無機充填剤とからなる組成物であり、すなわち、プロピレン系重合体と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物と無機充填剤とを含む組成物であって、前記第1のプロピレン系共重合体組成物①の範囲内にある。

本発明に係る第2のプロピレン系重合体組成物②では、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]として、特に

[A-1]エチレンと、炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体であって、(i)エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%であり、(ii)135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～10.0 dl/gであるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]が使用される。

また、エチレン系共重合体[B]としては、

[B-1](a)エチレンと、(b)炭素数3～20の α -オレフィンまたは環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体であって、(i)密度が0.870～0.895 g/cm³の範囲にあり、

(ii)190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが0.1～50 g/10分の範囲にあるエチレン系共重合体[B-1]が使用される。

さらに前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共

重合体[B]とからなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物の総量を100重量%とした場合に、共重合体[A]が1～50重量%、好ましくは3～40重量%、より好ましくは3～30重量%、特に好ましくは3～29重量%、共重合体[B]が50～99重量%、60～97重量%、より好ましくは70～97重量%、特に好ましくは71～97重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物組成物[AB]が使用される。

本発明のようにエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]と無機充填剤[D]との組合せは、プロピレンにおける剛性と引張破断点伸びとのバランスを保ちつつこれを向上させるという効果を奏する。

このような本発明に係るプロピレン系重合体組成物において、プロピレン系重合体[C-2]と、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]および充填剤[D]との配合割合は、プロピレン系重合体[C-2]20～93重量%、好ましくは30～90重量%、さらに好ましくは40～80重量%に対し、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]を6～79重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%、また充填剤[D]1～25重量%、好ましくは5～20重量%の量が適当である（なお、プロピレン系重合体[C-2]とエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]および充填剤[D]との総量は100重量%である。）。

エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]の配合割合が、上記範囲の下限よりも高ければ、特に、低温での耐衝撃性や引張伸び強度といった改質効果が十分であり、一方、配合割合が上記範囲の

上限よりも低ければ、剛性等のプロピレン系重合体[C-2]が本来有する優れた特性を損なう虞が少ない。また、無機充填剤[D]の配合割合が、上記範囲の下限より高ければ、剛性、耐熱性といった改質効果が十分であり、一方、配合割合が上記範囲の上限より低ければ、成形性、外観といった特性を損なう虞が少ない。

また本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]は、(A-i)エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]中のエチレンから誘導される構成単位(a)の含量は、50～70モル%、好ましくは、50～68モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%、好ましくは32～50モル%である。各構成単位の含量が上記範囲内にあると、ブロッキング性に優れた組成物を得ることができる。

さらに本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]は、前記した(A-ii)、(A-iii)、(A-v)および(A-vi)で表される特性を満足していることが望ましい。

本発明で用いられるエチレン系共重合体[B-1]は、

(B-i)密度が、0.870～0.895 g/cm³、好ましくは0.870～0.89 g/cm³、さらに好ましくは0.875～0.89 g/cm³の範囲にある。エチレン系共重合体[B-1]の密度が、このような範囲にあると、樹脂改質剤として、たとえばポリプロピレンなどの樹脂に配合したときに剛性と耐衝撃性とのバランスに優れた組成物を得ることができる。

また本発明で用いられるエチレン系共重合体[B-1]の190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートは、0.1～50 g/10分、

好ましくは0.3～30 g/10分の範囲にある。

さらに本発明で用いられるエチレン系共重合体[B-1]は、前記した(B-iii)で示される特性を満足していることが望ましい。

本発明では、下記のような特性を有する特定のプロピレン系重合体[C-2]が用いられる。このプロピレン系重合体[C-2]は、下記の特性を有していれば、ホモポリプロピレンであっても、あるいは、プロピレン系ブロック共重合体、プロピレン系ランダム共重合体であってもよいが、好ましくはホモポリプロピレン、プロピレン系ブロック共重合体である。

プロピレン系ブロック共重合体は、高結晶性のポリプロピレン成分（結晶成分）と、常温（23℃）n-デカン可溶成分であるエチレン・プロピレン共重合ゴム成分（ゴム成分）とから形成されていることが好ましい。

このプロピレン系重合体[C-2]のメルトフローレート（MFR；ASTM D1238、230℃、2.16 kg荷重下）は、0.1～400 g/10分、好ましくは0.1～200 g/10分である。

このようなMFR値のプロピレン系重合体[C-2]からは、流動性に優れ、大型品も成形することができるようなプロピレン系重合体組成物が得られる。なおMFR値が400 g/10分を超えるプロピレン系重合体から形成される組成物は耐衝撃性（Izod衝撃強度）に劣ることがある。

また本発明で用いられるプロピレン系重合体[C-2]は、常温（23℃）n-デカン可溶成分（ゴム部）を0.01～30重量%、好ましくは0.1～30重量%、さらに好ましくは0.1～20重量%の

量で含有している。常温n-デカン可溶成分の含有量が0.01重量%以上であると耐衝撃性改良効果が充分発揮でき、一方、30重量%以下であれば、剛性が充分である。

この常温n-デカン可溶成分の極限粘度 $[\eta]$ (135℃、デカリン中で測定)は、0.2～10 dl/g、好ましくは0.2～8 dl/gである。

またこの常温n-デカン可溶成分は、エチレンから導かれる単位を30～50モル%、好ましくは30～45モル%の量で含有していることが望ましい。

この常温n-デカン可溶成分は、プロピレン系重合体[C-2]中のゴム成分であり、アタクティックポリプロピレンまたはエチレン・プロピレン重合体であることが好ましい。

プロピレン系重合体[C-2]の常温n-デカン可溶成分は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレンおよびプロピレン以外の重合性化合物から導かれる単位を含有していてもよい。

このような他の重合性化合物としては、具体的にたとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物、酢酸ビニルなどのビニルエステル、無水マレイン酸などの不飽和有機酸またはその誘導体などが挙げられる。

なおプロピレン重合体の常温n-デカン可溶成分含量は、試料(プロピレン重合体) 5 gを、沸騰n-デカン 200 cc中に5時間浸漬し

て溶解した後、室温まで冷却して、析出した固相をG 4 ガラスフィルターで濾過した後、乾燥して測定した固相重量から逆算して求めることができる。

このプロピレン系重合体[C-2]は、常温n-デカン不溶成分を、99.99～70重量%、好ましくは99.9～70重量%、さらに好ましくは99.9～80重量%の量で含有している。

この常温n-デカン不溶成分は、プロピレン重合体の高結晶性ポリプロピレン成分（アイソタクティックポリプロピレン）であり、具体的に、常温n-デカン不溶成分の ^{13}C -NMR法により求められるペンタッドアイソタクティシティ I_5 は、0.95以上、好ましくは0.97以上である。

ペンタッドアイソタクティシティ I_5 は、エイ・ザムベル (A. Zambelli) らにより、Macromolecules 6、925(1973) に提案された方法すなわち ^{13}C -NMR法（核磁気共鳴法）によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック分率であり、プロピレン単位が5個連続してアイソタクティック結合したプロピレンモノマー単位の分率である。

上述のNMRの測定におけるピークの帰属は、Macromolecules 8、687(1975) の記載に基づいて行われる。また ^{13}C -NMRは、フーリエ変換NMR [500MHz（水素核測定時）] 装置を用いて、周波数125MHzで、20000回の積算測定することにより、シグナル検出限界を0.001まで向上させて測定することができる。

常温n-デカン不溶成分の I_5 がこのような値であるプロピレン重

合体からは、剛性に優れた組成物を得ることができる。

また本発明で用いられるプロピレン重合体[C-2]は、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどの単独重合体または共重合体を、たとえば前重合により形成される前重合体として含有していると、結晶化速度が大きい。

上記のような本発明で用いられるプロピレン系重合体[C-2]は、種々の方法により製造することができるが、たとえば立体規則性触媒を用いて製造することができる。

具体的には、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とさらに必要に応じて電子供与体とから形成される触媒を用いて製造することができる。

本発明では、固体状チタン触媒成分としては、具体的に、三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物が、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体（好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテル）およびチタンを必須成分とし、これらの必須成分が比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分が挙げられる。これらのうち、特に後者の固体状チタン触媒成分が好ましい。

また有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、有機アルミニウム化合物としては具体的に、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルア

ルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。なお有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択することができる。

電子供与体としては、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子あるいはホウ素原子などを有する有機化合物を使用することができ、好ましくは上記のような原子を有するエステル化合物およびエーテル化合物などが挙げられる。

このような触媒は、さらに共粉砕等の手法により活性化されてもよく、また上記のようなオレフィンが前重合されていてもよい。

本発明で使用される無機充填剤[D]として、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、バイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤、

マイカなどのフレーク状充填剤、

塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、セピオライト、PMF (Processed Mineral Fiber)、ゾノトライト、チタン酸カリ、エレストダイトなどの繊維状充填剤、

ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを用いることができる。



本発明では、これらのうちでもタルクが好ましく用いられ、特に平均粒径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の微粉末タルクが好ましく用いられる。

なおタルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。

また本発明で用いられる無機充填剤、特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れた自動車内外装材及びガソリントタンクを得ることができる。

上記のような無機充填剤は、2種以上併用してもよい。

また本発明では、このような無機充填剤とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を用いることもできる。

本発明に係る第2のプロピレン系共重合体組成物②における、特定のエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]と無機充填剤[D]とを組合せは、プロピレンにおける剛性と引張破断点伸びとのバランスを保ちつつこれを向上させる改質剤として有用であり、本発明においては、前記したようなプロピレン系重合体[C-2]に配合することで、所望の特性を有するプロピレン系重合体組成物を得るものである。

このような樹脂の改質方法では、押し出し機などの連続的に混練・排出する装置を使用することが好ましい。混練は排出しようと

する樹脂の融点または軟化点以上、かつ400℃以下で行なうことが望ましい。

このような本発明に係るプロピレン系重合体組成物において、プロピレン系重合体[C-2]とエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]および充填剤[D]との配合割合は、プロピレン系重合体[C-2]20～93重量%、好ましくは30～90重量%、さらに好ましくは40～80重量%に対し、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]を6～79重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%、また充填剤[D]1～25重量%、好ましくは5～20重量%の量が適当である（なお、プロピレン系重合体[C-2]とエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]および充填剤[D]の総量は100重量%である。）。

改質剤としてのエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]の配合割合が、上記範囲の下限以上であると、特に、低温での耐衝撃性や引張伸び強度といった改質効果が十分であり、一方、配合割合が上記範囲の上限以下であると、剛性等のプロピレン系重合体[C-2]が本来有する優れた特性を損なう虞が少ない。また、無機充填剤[D]の配合割合が、上記範囲の下限以上であると、剛性、耐熱性といった改質効果が十分であり、一方、配合割合が上記範囲の上限以下であると、成形性、外観といった特性を損なう虞が少ない。

さらに、このようにして得られる本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、弾性率の温度依存性を3℃毎に測定しプロットしたとき、プロピレン系重合体[C-2]のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成

物[AB]のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。なお、明確に2つのピークが現れる場合、すなわち、2つのピークの最高点同士の間には鞍部が存在する場合を「分離している」と判断する。このような「分離している」2つのピークを有するプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性がともに優れているものとなる。

なお、このように明確な2つのピークが現れずに、ピークが「融合している」場合、このようなプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が低下することがある。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物においては、上記のような各成分に加えて本発明の目的を損なわない範囲で、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などの添加剤などを含有していてもよい。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などを用いることができる。

フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マ

ロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,5-ビス[4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類および4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(たとえば重合度2~10)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

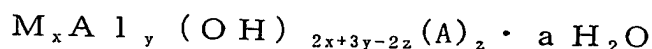
硫黄系酸化防止剤としては、たとえばジラウリルー、ジミリスチルー、ジステアリルーなどのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチルー、オクチルー、ラウリルー、ステアリルーなどのアルキ

ルチオプロピオン酸の多価アルコール（たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート）のエステル（たとえばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート）が挙げられる。

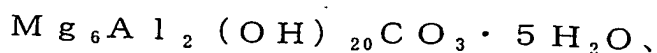
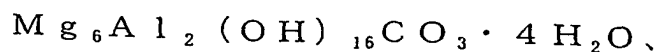
リン系酸化防止剤としては、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ブトキシエチル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）-1,1,3-トリス（2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）ブタンジホスファイト、テトラ（C₁₂～C₁₅混合アルキル）-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ（トリデシル）-4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）ジホスファイト、トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）ホスファイト、トリス（モノ・ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）・ビス〔4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）〕・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフ

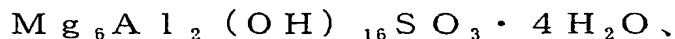
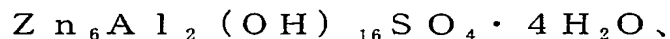
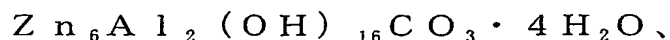
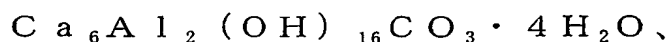
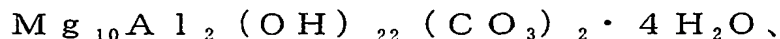
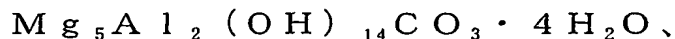
エニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス [4,4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール)] ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト)、トリス (1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル) ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール)・ジ (ノニルフェニル) ホスファイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) -4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

さらに他の酸化防止剤として、6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば α 、 β 、 γ 、 δ の各種トコフェロールあるいはこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどを用いることもできる。また一般式



(MはMg、CaまたはZnであり、Aは水酸基以外のアニオンであり、x、y、zは正数、aは0または正数である) で示される複化合物、たとえば





$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などをたとえば塩酸吸収剤として用いることができる。

光安定剤としては、たとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノレート)]-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチ

ルエステル Ni 塩などのニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェニル) アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類およびN'-2-エチルフェニル-N-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアニリド類、ビス

(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン) セバシエート、ポリ[{(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) イミノ} -1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル {4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン}]、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル) エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物が挙げられる。

滑剤としては、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類（たとえばリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩）、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カプロン類アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪族とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

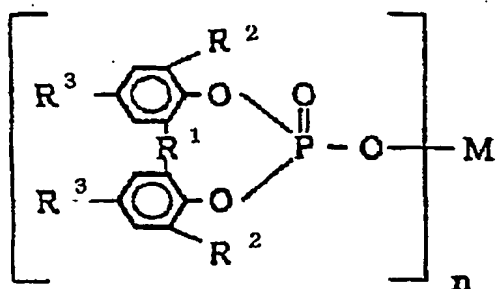
上記のような添加剤は、プロピレン系重合体組成物 100 重量部

に対して、0.0001重量部～10重量部の量で用いることができる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、上記のような添加剤類を含有することによって、物性バランス、耐久性、塗装性、印刷性、耐傷付き性および成形加工性などが一層向上された成形体を形成することができる。

また本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、上述のように核剤を含有していてもよい。

核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられるが、中でも下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤が好ましい。

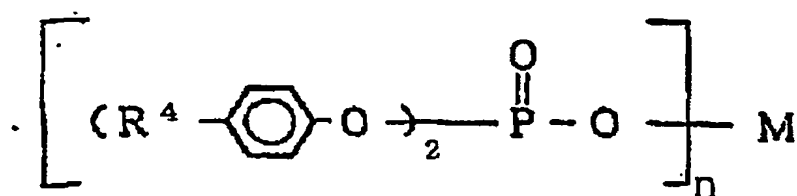


(式中、 R^1 は酸素、硫黄また炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 は同種であっても異種であってもよく、 R^2 同士、 R^3 同士または R^2 と R^3 が結合して環状となってもよく、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-

ビス-(4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス (4-エチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス-(4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス-(4-t-オクチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム

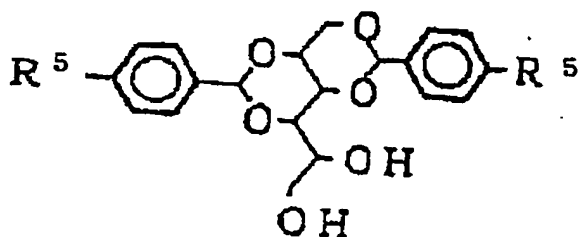
(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-m-ブチル-6-t-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-トリス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。



(式中、 R^4 は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-ビス (4-t-ブチルフェニル) フォスフェ

ート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。



(式中、R⁵は水素または炭素数1～10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)



ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-n-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-i-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-n-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-s-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-t-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちでは、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの組合せが好ましい。

さらに核剤としては、芳香族カルボン酸の金属塩、脂肪族カルボン酸の金属塩を用いることができ、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリ

ウムなどが挙げられる。

またタルクなどの無機化合物を核剤として用いることもできる。

上記のような核剤は、プロピレン系重合体[C-2] 100重量部当り0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部の量で組成物中に含有されていてもよい。

上記のような核剤を含有していると、プロピレン系重合体組成物の結晶化速度が向上され、結晶化時に結晶粒子を微細化することができるとともに、より高速で成形することができる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物②は、押出成形、射出成形、インフレーション成形、カレンダー成形などの成形方法により、フィルム、シート、パイプなどの各種成形品に成形することができる。得られた成形品は、歪み回復性などにも優れている。

上記のような本発明に係る組成物②は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができ、たとえばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメントなどを含む種々の形状の成形体に成形して利用することができる。

成形体として具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

以下に数例挙げて成形体を説明する。

本発明に係る成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム（未延伸）、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げ



られ、特にシート、フィルム、フィラメントなどが好ましい。

プロピレン系重合体組成物②を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融した組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚み5～200 μm 程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。本発明に係るプロピレン系重合体組成物②をインフレーション成形するとドロダウンが生じにくい。

上記のような本発明に係るプロピレン系重合体組成物②からなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、引張弾性率などの柔軟性、耐熱性、耐傷付き性、成形性、耐熱老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリアー性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレススルーパック（press through pack）などに好適に用いられる。

フィラメントは、たとえば溶融したプロピレン系重合体組成物②を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行なえばよく、通常5～10倍程度の倍率で行なうことが望ましい。本発明に係るプロピレン系重合体組成物②からなるフィラメントは帯電しにくく、また透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、プロピレン系重合体組成物②を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係るプロピレン系重合体組成物②からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、バンパー、サイドモールおよびホイールカバーなどの自動車用外装材、家電製品の筐体、容器など幅広く用いることができる。

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、プロピレン系重合体組成物②をブロー成形することにより製造することができる。

たとえば押出ブロー成形では、上記プロピレン系重合体組成物②を樹脂温度100℃～300℃の溶融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃～300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸（ブロー）倍率は、横方向に1.5～5倍程度であることが望ましい。

また、射出ブロー成形では、上記プロピレン系重合体組成物②を樹脂温度 100℃～300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度 120℃～300℃で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。

延伸（ブロー）倍率は、縦方向に 1.1～1.8 倍、横方向に 1.3～2.5 倍であることが望ましい。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物②からなるブロー成形体は、透明性、剛性、耐熱性および耐傷付き性に優れるとともに成形性にも優れている。

プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形（モールドスタンピング成形）する際の基材を本発明に係るプロピレン系重合体組成物②で形成することができる。

このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアーパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物②は、透明性、高剛性を示し、たとえばエラストマー成分を含有していても十分に高い剛性を示すので、種々の高剛性用途に用いることができる。たとえば特にトリム材、バンパー、サイドモールおよびホイールカバーなど自動車内外装材、家電製品の筐体、各種容器などの用途に好適に利用することができる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物②からなるプレス成形体

は帯電しにくく、剛性、耐熱性、透明性、耐傷付き性、耐熱老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

本発明のプロピレン系重合体組成物は、特定のエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物と、無機充填剤とをポリプロピレン系重合体に配合してなるものであるため、剛性と引張破断点伸びのバランス、特に低温条件下におけるこれらの特性が大きく改善されたものとなる。

第3のプロピレン系重合体組成物③

本発明に係る第3のプロピレン系重合体組成物③は、プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]とエチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]とからなる組成物であり、すなわち、プロピレン系重合体[C-3]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物[AB]とを含む組成物であり、前記第1のプロピレン系重合体組成物の範囲内にある。

本発明に係る第3のプロピレン系重合体組成物③では、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]とからなる組成物[AB]としては、前記第2のプロピレン系重合体組成物②で使用了なものと同様のものが好適に使用される。

本発明では、下記のような特性を有する特定のプロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]が用いられる。このプロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]は、下記の特性を有していればプロピレン系ブロック共重合体であっても、プロピレン系ランダム共重合体であってもよいが、好ましくはプロピレンランダム系共重合体である。

このプロピレン・ α -オレフィン系共重合体[C-3]のメルトフロー

レート (MFR ; ASTM D 1238、230℃、2.16 kg荷重下) は、0.1 ~ 400 g / 10分、好ましくは0.1 ~ 200 g / 10分である。

このようなMFR値のプロピレン・ α -オレフィン共重合体からは、流動性に優れ、大型品も成形することができるようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物が得られる。なおMFR値が400 g / 10分を超えるプロピレン・ α -オレフィン共重合体から形成される組成物は耐衝撃性 (IZ 衝撃強度) に劣ることがある。

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]は、 α -オレフィンとして、プロピレン以外の炭素数2 ~ 20の α -オレフィンを少なくとも1種以上含有しており、該共重合体における α -オレフィン含量は1.5 ~ 10モル%、より好ましくは1.5 ~ 8モル%である。

プロピレン以外の炭素数2 ~ 20の α -オレフィンとしては、具体的にたとえば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられ、中でもエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

また上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.001 ~ 10 dl / g、好ましくは0.5 ~ 6 dl / g、さらに好ましくは1.0 ~ 4 dl / gの範囲にあり、極限粘度がこのような範囲にあると、良好な流動性を示し、このプロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]を他の成分と配合し易く、また得られた組成物から機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

さらに、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]のGPCによる分子量分布 (M_w/M_n) は6以下、より好ましくは1.5～5であることが望ましい。

分子量分布 (M_w/M_n) が6を超えるものであると、透明性が悪化する虞れがあるためである。

加えて、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]は、示差走査型熱量計によって測定されるガラス転移温度 T_g が -10°C 以下、好ましくは -13°C 以下であることが望ましい。 T_g がこれより高いものであると、柔軟性が低下する虞があるためである。

また、上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]において、示差走査型熱量計によって測定される最大ピーク位置の温度(融点) T_m が $70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$ (式中Pは共重合体のプロピレン成分含量(モル%)であり、好ましくは $90 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$ (式中Pは共重合体のプロピレン成分含量(モル%)である。)の範囲にあることが望ましく、融点 T_m がこのような範囲にあると透明性、耐ブロッキング性に優れたものとなる傾向にある。

また上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]において、プロピレンの triad 連鎖でみたマイクロアイソタクティシティーが0.8以上、より好ましくは0.85以上の範囲にあることが望ましく、マイクロアイソタクティシティーがこのような範囲にあると結晶化速度が速く、加工性に優れるものとなる傾向にある。

ここで、triad 連鎖でみたマイクロアイソタクティシティー(以下、トリアドタクティシティー、またはmm分率とも称する。)につ

いて説明する。

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]のトリアドタクテ
ィシティ（mm分率）は、該共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルお
よび下記的一般式（2）により、頭-尾結合したプロピレン単位3
連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の強度（面積）比として求めら
れる。

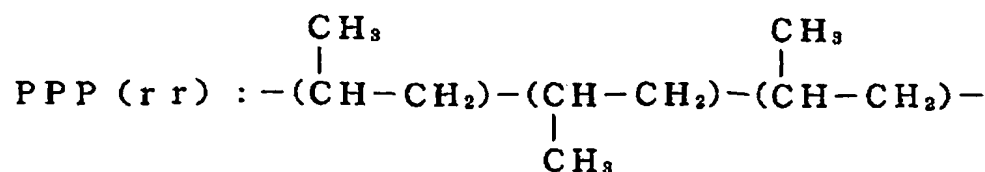
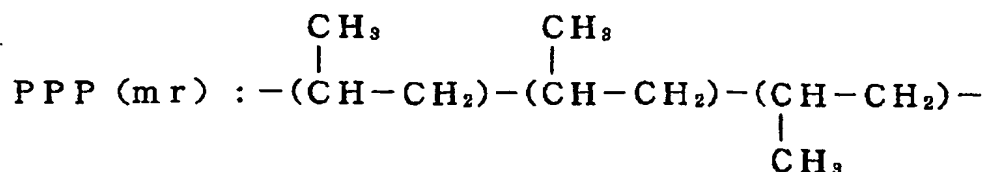
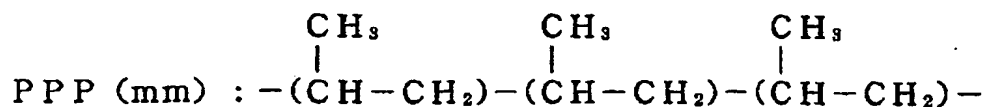
$$\text{mm分率}(\%) = \text{PPP}(\text{mm}) / \{ \text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr}) \} \quad \cdots (2)$$

（式中、PPP（mm）、PPP（mr）、PPP（rr）は、それぞれ ^{13}C -
NMRスペクトルの下記シフト領域で観察される頭-尾結合したプ
ロピレン単位3連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の面積である。）

| 第1領域 21.0～21.9ppm | 第2領域 20.3～21.0ppm | 第3領域 19.5～20.3ppm |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| PPP（mm） | PPP（mr） | PPP（rr） |

表中、Pはプロピレンから導かれる単位を示す。

このようなPPP（mm）、PPP（mr）、PPP（rr）は、それぞれ下
記構造の頭-尾結合したプロピレン3単位連鎖を示す。



なおメチル炭素領域内（19～23 ppm）では、上記のような頭一尾結合プロピレン3連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基以外にも、下記のような他の連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基ピークが観測される。mm分率を求める際には、このようなプロピレン単位3連鎖に基づかないメチル基のピーク面積を下記のように補正する。なお以下、Eはエチレンから導かれる単位を示す。

①第2領域内では、プロピレン同士が頭一尾結合したPPE3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。

このメチル基ピークの面積は、PPE連鎖中の第2単位（プロピレン単位）のメチン基（30.6 ppm付近で共鳴）のピーク面積から求めることができる。

②第3領域内では、EPE3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。

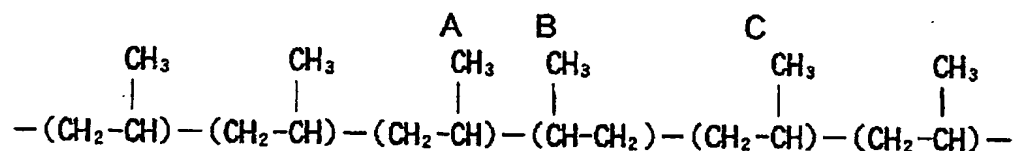
このメチル基ピーク面積は、EPE連鎖中の第2単位（プロピレン単位）のメチン基（32.9 ppm付近で共鳴）のピーク面積から求めることができる。

③第2領域および第3領域内では、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に少量含まれる、下記部分構造(i)、(ii)および(iii)で示されるような位置不規則単位中のメチル基C～E'に由来するピークが観察される。

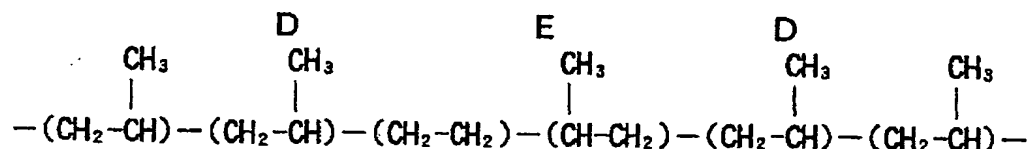
第2領域では、メチル基Cピーク、メチル基Dピークおよびメチル基D'ピークが観測され、第3領域では、メチル基Eピークおよびメチル基E'ピークが観測される。

なお位置不規則単位 (i) ~ (iii) 中のメチル基中、メチル基 A ピークおよびメチル基 B ピークは、それぞれ 17.3 ppm、17.0 ppm で観測され、第 1 ~ 3 領域内では観測されない。

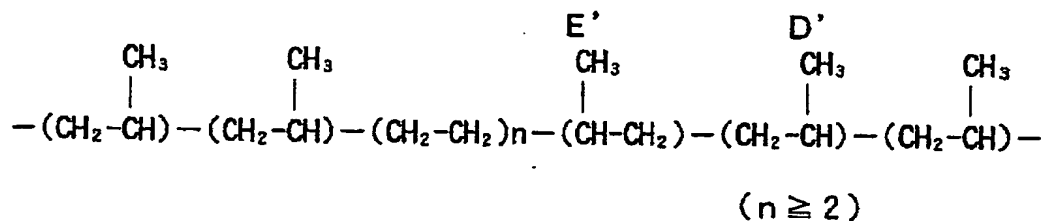
構造 (i)



構造 (ii)



構造 (iii)



メチル基 C のピーク面積は、隣接するメチン基 (31.3 ppm 付近で共鳴) のピーク面積より求めることができる。

メチル基 D のピーク面積は、構造 (ii) の α β メチレン炭素に基づくピーク (34.3 ppm 付近および 34.5 ppm 付近) のピーク面積の和の 1/2 より求めることができる。

メチル基 D' のピーク面積は、構造 (iii) のメチル基 E' に隣接するメチン基に基づくピーク (33.3 ppm 付近) の面積より求めることができる。

メチル基 E のピーク面積は、隣接するメチン炭素 (33.7 ppm 付近) のピーク面積より求めることができる。

メチル基 E' のピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.3 ppm 付近）のピーク面積より求めることができる。

したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖中の第2プロピレン単位の側鎖メチル基のピーク面積を求めることができる。

なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献（Polymer, 30, 1350 (1989)）を参考にして帰属することができる。

このような本発明に係るプロピレン系共重合体組成物③において、プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]とエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]との配合割合は、プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]20～95重量%、好ましくは30～85重量%に対し、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]を5～80重量%、より好ましくは15～70重量%が適当である。改質剤としてのエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]の配合割合が、上記範囲の下限以上であれば、柔軟性や耐衝撃性といった改質効果が十分であり、一方、配合割合が上記範囲の上限以下であると、剛性等のプロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]が本来有している優れた特性を損なう虞が少ない。

このように、エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]を改質剤として用いると、プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]に所定量配合することで、ポリプロピレン系樹脂の耐熱性を保ったまま、柔軟性や透明性を改質することができる。

さらに、このようにして得られる本発明に係るプロピレン・ α -

オレフィン共重合体組成物③は、弾性率の温度依存性を3℃毎に測定しプロットしたとき、プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]のガラス転移温度に起因する減衰率($\tan \delta$)のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。なお、このように明確な2つのピークが現れずに、ピークが「融合している」場合、このようなプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が低下することがある。

本発明に係るプロピレン系共重合体組成物③においては、上記のような各成分に加えて本発明の目的を損なわない範囲で、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などの添加剤などを含有していてもよい。これらの添加剤の種類およびその添加量は、前記した第2のポリプロピレン系共重合体組成物②で例示したものと同様である。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物③は、押出成形、射出成形、インフレーション成形、カレンダー成形などの成形方法により、フィルム、シート、パイプなどの各種成形品に成形することができる。得られた成形品は、歪み回復性などにも優れている。

上記のような本発明に係るプロピレン系共重合体組成物③（軟質ポリプロピレン系重合体組成物ともいう）は、前記第2のプロピレン系共重合体組成物②と同様に、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができ、たとえばシート、未延伸または延伸フィル

ム、フィラメントなどを含む種々の形状の成形体に成形して利用することができる。

成形体として具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

以下に数例挙げて成形体を説明する。

本発明に係る成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム（未延伸）、パイプないしチューブ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、特にシート、フィルム、フィラメントなどが好ましい。

プロピレン系共重合体組成物③を押出成形する際には、前記第2のプロピレン系共重合体組成物②と同様に従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融した組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常

2 ～ 10 倍程度である。延伸によって、厚み 5 ～ 200 μm 程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。本発明に係るポリプロピレン系組成物をインフレーション成形するとドロダウンが生じにくい。

上記のような本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、引張弾性率などの柔軟性、耐熱性、耐傷付き性、成形性、耐熱老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリアー性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレススルーパック (pressthrough pack) などに好適に用いられる。また、このようなシートを重ね合わせ、所定部位をヒートシール、高周波誘導加熱等によって接合することによって袋状体とすることによって、ガスバリアー性、透明性等に優れた医療用バッグ、特に輸液用バッグとして好適なものを得ることができる。

フィラメントは、たとえば溶融したポリプロピレン系組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行なえばよく、通常 5 ～ 10 倍程度の倍率で行なうことが望ましい。本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるフィラメントは帯電しにくく、また透明性、柔軟性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン系組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係るポリプロピレン系組成物からなる射出成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、透明性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、衣装ケース、雑貨用途、自動車表皮材、医療用容器などの容器体など幅広く用いることができる。

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン系組成物をブロー成形することにより製造することができる。

たとえば押出ブロー成形では、上記ポリプロピレン系組成物を樹脂温度 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度 $130^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸（ブロー）倍率は、横方向に $1.5 \sim 5$ 倍程度であることが望ましい。

また、射出ブロー成形では、上記ポリプロピレン系組成物を樹脂温度 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度 $120^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。

延伸（ブロー）倍率は、縦方向に $1.1 \sim 1.8$ 倍、横方向に $1.3 \sim 2.5$ 倍であることが望ましい。

本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるブロー成形体は、



透明性、柔軟性、耐熱性および耐傷付き性に優れるとともに成形性にも優れている。

プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形（モールドスタンピング成形）する際の基材を本発明に係るポリプロピレン系組成物で形成することができる。

このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるプレス成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、透明性、耐傷付き性、耐熱老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

本発明に係る第3のプロピレン系重合体組成物③は、特定のプロピレン系共重合体とエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物とからなるため、ポリプロピレン系樹脂材における、柔軟性と耐熱性と耐衝撃性のバランスを向上させることが可能である。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、各樹脂成分の物性は以下のようにして評価した。

1. エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]の物性

[密度]

190℃、2.16 kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、

120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

[α -オレフィン含量、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 、B値]

^{13}C -NMRスペクトルによって決定した。

[極限粘度 $[\eta]$]

135℃、デカリン中で測定した。

[M_w/M_n]

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

[MFR_{10}/MFR_2]

ASTM D-1238に準拠し、190℃における10kg荷重での MFR_{10} と、2.16kg荷重での MFR_2 とを測定し、比を算出した。この比が大きいと、ポリマーの熔融時の流動性が優れていることを示し、すなわち加工性が高い。

[ガラス転移温度]

常温から30℃/分で200℃まで昇温した後、5分間保持し、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線から求めた。

[結晶化度]

DSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70 cal/gで除して求めた。

2. エチレン系共重合体[B]およびプロピレン系重合体[C]の物性

[密度]

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、

120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

[α -オレフィン含量]

^{13}C -NMRスペクトルによって決定した。

[熔融張力 (MT)]

熔融したポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。重合体の造粒ペレットを測定試料とし、東洋精機製作所製、MT測定器を用い、樹脂温度190℃、押出速度15mm/分、巻き取り速度10～20m/分、ノズル径2.09mm ϕ 、ノズル長さ8mmの条件で測定した。

[MFR]

ASTM D-1238に準拠し、所定の温度における2.16kg荷重でのMFR₂を測定した。

[軟化点 (T_m)]

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をT_mとする。測定は、試料をアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、20℃/分で室温まで降温し、ついで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

3. エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物、プロピレン系重合体組成物の物性

[曲げ弾性率 (FM)] ASTM D790に準拠

試験片 12.7 (幅) × 3.2 (厚さ) × 127mm (長さ)

スパン間 64mm

曲げ速度 20 mm/分

[引っ張り弾性率] JIS K6301に準拠

スパン間: 30 mm、

温度 23 °C

引張速度 30 mm/min

[アイゾット衝撃強度 (IZ)]

ASTM D256に準拠し、以下の試料を作製し、評価した。

温度 23 °C、-30 °C

試験片 12.7 (幅) × 6.4 (厚さ) × 64 (長さ) mm

ノッチは機械加工

[ロックウェル硬度]

ASTM D785に準拠し、以下の試料を作製し、評価した。

試験片 110 (縦) × 110 (横) × 3 (厚さ) mm

Rスケール

温度 23 °C

[JIS A 硬度] JIS K7215に準拠し、プレス成形で、以下の試料を作製し、評価した。

試験片 35 (縦) × 35 (横) × 3 (厚さ) mm

温度 23 °C

[粘弾性]

レオメトリックス社製のRDS IIを用いて62.5 rad/secの周波数で-80 ~ 50 °Cまでの動的粘弾性の温度依存性を測定し、ポリプロピレン系重合体[C]のガラス転移温度に起因する減衰率 ($\tan \delta$) のピークと、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のガラス



転移温度に起因する減衰率 ($\tan \delta$) のピークとが分離しているか融合しているか判断した。

製造例 1

充分窒素置換した容量 2 リットルの攪拌機付き SUS 製オートクレープに、23℃でヘキサン 845 ml を挿入した。このオートクレープに、攪拌機を回し、かつ氷水で冷却しながら 1-ブテンを 155 ミリリットル挿入した。次に、オートクレープを内温 60℃まで加熱し、さらに、全圧が 8 kg となるようにエチレンで加圧した。オートクレープの内圧が 8 kg になったところで、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) の 1.0 mM/ml デカン溶液を 1.0 ml 窒素で圧入した。続いて、予め調製しておいた、メチルアルミノキサンを A1 換算で 0.3 mM、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウムジクロリドを 0.001 mM の量で含むトルエン溶液 0.3 ml のトルエン溶液を、窒素でオートクレープに圧入し、重合を開始した。

その後 30 分間、オートクレープを内温 60℃になるように温度調整し、かつ圧力が 8 kg となるように直接的にエチレンの供給を行った。重合開始 30 分後、オートクレープにポンプでメタノール 5 ml を挿入し重合を停止し、オートクレープを大気圧まで脱圧した。反応溶液に 2 l のアセトンを攪拌しながら注いだ。

得られた溶媒を含むゴム鞠状の重合体を 130℃、13 時間、600 torr で乾燥したところ、1-ブテンを 39 mmol 含むエチレン・1-ブテン共重合体 47 g が得られた。

得られたエチレン・1-ブテン共重合体 (A1) の基本特性を表 1 に示

す。また、共重合体の組成が、表 1 に示すようになるように、モノマーの種類、仕込み量を変えた以外は同様にして、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A2) ~ (A4)、エチレン系共重合体 (B1) ~ (B5)、およびプロピレン系重合体 (C1) を得た。

得られた共重合体 (A2) ~ (A4)、(B1) ~ (B5)、および (C1) の基本特性を表 1 に示す。

表1

| 共重合体 | A1 | A2 | A3 | A4 | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | C1 |
|-------------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|
| α -オレフィン種 | 1-ブテン | 1-ヘキセン | 1-オクテン | 1-ブテン | 1-ブテン | 1-オクテン | 1-ブテン | 1-ヘキセン | 1-ヘキセン | プロピレン |
| エチレン含量(mol) | 61 | 66 | 66 | 30 | 84 | 84 | 90 | 95.2 | 98.6 | 含まず |
| 密度(g/cm) | 0.86 | 0.955 | 0.855 | 0.861 | 0.872 | 0.873 | 0.89 | 0.908 | 0.938 | 0.91 |
| $[\eta]$ | 2.3 | 2.2 | 2.1 | 2.2 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.2 | |
| Mw/Mn | 2.4 | 2.3 | 2.3 | 2.5 | | | | | | |
| MFR(g/10min) | | | | | 4.1 | 4.3 | 4.2 | 1.7 | 4.5 | 55 |
| MFR ₁₀ /MFR ₂ | 10.2 | 9.9 | 9.6 | 10.5 | | | | | | |
| MT(g) | | | | | 0.5 | 0.4 | 0.6 | 1.2 | 0.4 | |
| Tg(°C) | -64 | -68 | -69 | -59 | -59 | -62 | -53 | | | |
| 結晶化度(%) | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | |
| Tm(°C) | | | | | 56 | 64 | 84 | 94 | 118 | 167 |
| 400×d-250 | | | | | 99 | 99 | 106 | 113 | 125 | 131 |
| T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$ | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| B値 | 1.11 | 1.07 | 1.08 | 1 | 1.03 | 1.04 | 1 | 1 | 1.03 | 1.04 |

実施例 1

エチレン・1-ブテン共重合体 (A1) 20 重量%と、エチレン系共重合体 (B1) 80 重量%をラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて 60 rpm、200 °C で 5 分間混練し、ペレット化して、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のプレブレンドペレットを得た。

得られたプレブレンドペレットについて、ペレットブロッキング試験を行い、ブロッキング性の評価を行った。

結果を表 2 に示す。

[ペレットブロッキング試験]

ポリエチレン製の袋にペレットを入れ、35℃に設定したオーブン内にて、100g/cm²荷重下で、72時間放置したのち、取り出しペレットのブロッキング状態を以下のように評価した。

◎：ほとんどブロッキングなし

○：手で簡単にほぐすことができる

△：手で押してほぐすことができる

×：ペレットが融着し、ベール状になる

実施例 2 ～ 7

表 2 に示すような配合で、実施例 1 と同様にエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のペレットを作製し、実施例 1 と同様にしてペレットブロッキング試験を行った。いずれもペレットブロッキングは起こりにくく、作業性は良好であった。

なお、実施例 3 ～ 7 の組成物ペレットについては、常温デカン可溶成分重量（％）、エチレン含量、軟化点（T_m）を評価した。

結果を表 2 に示す。

比較例 1 ～ 5

表 2 に示すような配合で、実施例 1 と同様に組成物ペレットを作製した。得られたペレットについて、MFR、ブロッキング性、常温デカン可溶成分重量（％）、エチレン含量、63℃デカン可溶成分重量（％）熔融温度を評価した。いずれもペレットブロッキング

が発生し、作業性が悪かった。

結果を表 2 に示す。

表2

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 配合 | A1 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | | 100 | | | |
| | A2 | | | | | 20 | | | | 100 | | |
| | A3 | | | | | | 20 | | | | 100 | |
| | A4 | | | | | | | 20 | | | | 100 |
| | B1 | 80 | | | | 80 | 80 | 80 | | | | |
| | B2 | | 80 | | | | | | | | | |
| | B3 | | | 80 | | | | | | | | |
| | B4 | | | | 80 | | | | | | | |
| | B5 | | | | | 80 | | | | | | |
| MFR(g/10min) | 2.6 | 2.7 | 2.6 | 1.3 | 2.8 | 2.7 | 2.7 | 2.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| 室温で可溶成分 エチレン含量(モル%) | | | 20 | 20 | 20 | 22 | 22 | 28 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Tm(°C) | | | 89 | 84 | — | 56 | 56 | 56 | — | — | — | — |
| ブロッキング性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | × | × | × | × |

実施例 8

エチレン・1-ブテン共重合体(A1) 20重量%と、エチレン系共重合体(B1) 80重量%とをラボプラストミルを用いて60rpm、200℃で5分間混練し、ペレット化して、プレブレンドペレットを得た。次いで、得られたエチレン・1-ブテン共重合体／エチレン系共重合体プレブレンドペレット30重量%に、プロピレン系重合体(C1) 70重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを0.1重量%、イルガノックス1010を0.1重量%、イルガノックス16

8を0.1重量%加え、ラボプラストミルを用いて150rpm、200℃、5分間混練し、ペレット化した。

得られたペレットを230℃でプレス成形し、下記に示す評価方法で、破断点強度、曲げ弾性率、耐衝撃強度、粘弾性を測定した。

結果を表3に示す。

[破断点強度 (TS)]

ASTM D 638に準拠して室温で測定した。

[曲げ弾性率 (FM)]

ASTM D 790に準拠して、所定条件で射出成形した厚さ2mmの試験片を用いて、スパン間32mm、曲げ速度5m/分の条件下で測定した。

[耐衝撃強度 (IZ)]

ASTM D 256に準拠して、厚さ3mmの試験片（後ノッチ）を用いて、-30℃で測定した。

[粘弾性]

レオメトリックス社製のRDSIIを用いて62.5rad/secの周波数で-80～50℃までの動的粘弾性の温度依存性を測定し、ポリプロピレン系重合体[C]のガラス転移温度に起因する減衰率 ($\tan \delta$) のピークと、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率 ($\tan \delta$) のピークとが分離しているか融合しているか判断した。

実施例 9～12

エチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン系重合体として表3に示すものを使用した以外は実施例8と同様にして成形体を作

製し、実施例 8 と同様の評価を行った。

結果を表 3 に示す。

比較例 6 ～ 11

エチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン系重合体として表 3 に示すものを、表 4 の組成で使用した以外は、実施例 8 と同様に成形体を作製し、評価した。

結果を表 3 に示す。

表3

| | | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 | 比較例 11 |
|-----------------------------------|------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| エチレン・ α - オレフィン共 重合体 | A1 | 6 | | | 6 | 6 | 6 | 6 | | 30 | | |
| | A2 | | 6 | | | | | | | | 30 | |
| | A3 | | | 6 | | | | | | | | 30 |
| | A4 | | | | | | | | 6 | | | |
| エチレン系 重合体 | B1 | 24 | 24 | 24 | | | | | 24 | | | |
| | B2 | | | | 24 | | | | | | | |
| | B3 | | | | | 24 | | | | | | |
| | B4 | | | | | | 24 | | | | | |
| | B5 | | | | | | | 24 | | | | |
| プロピレン系共重合体C1 | | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 室温でカ ン可溶部 | 重量% | | | | | 6.1 | | 6 | | 30 | | |
| | エチレン含量 (モル%) | | | | | 62 | | 60 | | 61 | | |
| 63°Cでカ ン可溶部 | 重量(%) | | | | | 30.8 | | 6.8 | | 30.6 | | |
| | Tm(°C) | | | | | 89 | | — | | — | | |
| 特性 | TS(MPa) | 21 | 23 | 23 | 25 | 27 | 28 | 29.5 | 20 | 18 | 18 | 18 |
| | FM(MPa) | 1300 | 1350 | 1380 | 1350 | 1400 | 1450 | 1530 | 1200 | 800 | 780 | 750 |
| | IZ(J/m) | 30 | 33 | 35 | 35 | 35 | 20 | 15 | 20 | 22 | 24 | 25 |
| | Tan δ ピーク | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 融合 | 融合 | 融合 |

表 3 から明らかなように、実施例 8 ～ 12 で得られたプロピレン系重合体組成物は、得られた成形体は、破断点強度、曲げ弾性率および耐衝撃性のバランスに優れていた。

また、比較例 6 および 7 の組成物（使用したエチレン系共重合体[B]の密度が高いもの）、比較例 8 の組成物（使用したエチレン・ α -オレフィン系共重合体[A]中の α -オレフィン含量が多いもの）では、

得られた成形体は、衝撃強度と曲げ弾性率のバランスが悪く、曲げ弾性率が高いわりに、衝撃強度が低かった。

さらに、比較例 9 ～ 11 のように、エチレン系共重合体[B]を配合しなかった組成物から得られた成形体は、衝撃強度と曲げ弾性率がいずれも低かった。

実施例 A 1

製造例 1 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体(A1) 20重量%と、エチレン系共重合体(B1) 80重量%をラボプラストミル（東洋精機社製）を用いて 60 rpm、200℃で5分間混練し、ペレット化して、エチレン・1-ブテン共重合体／エチレン系共重合体組成物ブレンドペレット(AB-1)を得た。得られたブレンドペレットについて、引っ張り弾性率、JIS A硬度の評価を行った。結果を表4に示す。

実施例 A 2 ～ A 5、比較例 A 1 ～ A 2

表4に示すような配合で、実施例 13と同様に組成物ブレンドペレット(AB-2)～(AB-7)を得、引っ張り弾性率とJIS A硬度の評価を行った。結果を表4に示す。

表 4

| | | 実施例A1 | 実施例A2 | 実施例A3 | 実施例A4 | 実施例A5 | 比較例A1 | 比較例A2 |
|------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組成物ペレット | | AB-1 | AB-2 | AB-3 | AB-4 | AB-5 | AB-6 | AB-7 |
| 配合 | A1 | 20 | 20 | 20 | | | 20 | |
| | A2 | | | | 20 | | | |
| | A3 | | | | | 20 | | |
| | A4 | | | | | | | 20 |
| | B1 | 80 | | | | | | |
| | B2 | | 80 | | 80 | 80 | | 80 |
| | B3 | | | 80 | | | | |
| | B4 | | | | | | 80 | |
| 密度比(d2/d1) | | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.02 | 1.02 | 1.06 | 1.01 |
| 引張弾性率(MPa) | | 3.6 | 3.8 | 15.1 | 3.2 | 3.3 | 20.3 | 1.5 |
| JIS A 硬度 | | 54 | 56 | 73 | 54 | 54 | 77 | 45 |

実施例 A 6

実施例 A 1 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体組成物 (AB-1) ペレット 24 重量%に、ホモポリプロピレン (C1) 66 重量%、タルク 10 重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%、イルガノックス 1010 を 0.1 重量%、イルガノックス 168 を 0.1 重量%加え、二軸押し出し機を用いて、200℃で熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを、東芝機械製 55 t 射出成形機を用いてシリンダー温度 200℃、金型温度 40℃で射出成形し、物性を評価した。

なお、ポリプロピレン (C1) およびタルクとしては、下記表 5 に示すものを使用した。

表 5

| | C2 | C3 |
|-------------------------|-----------|-------------|
| ポリプロピレン種 | ホモポリプロピレン | ブロックポリプロピレン |
| MFR(g/10min) | 55 | 65 |
| 常温で可溶成分量(wt%) | 0.7 | 10.5 |
| 常温で可溶成分 $[\eta]$ (dl/g) | 0.7 | 8.2 |
| 常温で可溶成分 I_5 | 0.982 | 0.976 |
| 常温で可溶成分 MFR(g/10min) | — | 135 |

| | (D)タルク |
|-----------------------|--------|
| 平均粒径(μm) | 2.5 |

結果を表 6 に示す。

実施例 A 7

α -オレフィンの含量が異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-2) を使用した以外は実施例 A 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 6 に示す。

実施例 A 8

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-3) を使用した以外は実施例 A 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 6 に示す。

実施例 A 9

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-4) を使用した以外は実施例 A 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 6 に示す。

実施例 A 1 0

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-5) を使用した以外は実施例 A 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 5 に示す。

実施例 A 1 1

実施例 A 1 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体組成物 (AB-1) ペレット 25 重量%に、ホモポリプロピレン (C1) 29 重量%、ブロックポリプロピレン (C2) 36 重量%、タルク 10 重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%、イルガノックス 1010 を 0.1 重量%、イルガノックス 168 を 0.1 重量%加え、二軸押し出し機を用いて、200℃で熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを、東芝機械製 55 t 射出成形機を用いてシリンダー温度 200℃、金型温度 40℃で射出成形し、物性を評価した。

結果を表 6 に示す。

比較例 A 1

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-6) を使用した以外は実施例 A 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 6 に示す。

比較例 A 2

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-7) を使用した以外は実施例 A 6 と同様にしてペレ

製造例 2

従来公知の固体状チタン触媒を用いて得られた、極限粘度 $[\eta]$ が 2.0 dl/g で、 α -オレフィンとしてエチレンから導かれる単位を 3.4 モル%、ブテン-1 から導かれる単位を 2.9 モル% 含有し、融点が 130℃、マイクロアイソタクティシティーが 0.97、分子量分布 M_w/M_n が 4.1、 T_g が -19℃ であるプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体 (C3) を用意した。

この本発明に用いたプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体 (C3) の性状を表 7 に示す。

表 7

| | C3 | |
|-------------------------|-----------------|-------|
| ポリプロピレン種 | ポリプロピレンランダム共重合体 | |
| MFR(g/10min) | 6.4 | |
| α -オレフィン種 | エチレン | ブテン-1 |
| α -オレフィン含量(mol%) | 3.4 | 2.9 |
| $T_m(^{\circ}\text{C})$ | 130 | |
| M_w/M_n | 4.1 | |
| $T_g(^{\circ}\text{C})$ | -19 | |
| $[\eta]$ | 2.0 | |
| マイクロアイソタクチシティー | 0.97 | |

実施例 B 1

実施例 A 1 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体組成物 (AB-1) ペレット 40 重量%に、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (C3) 60 重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%、イルガノックス 1010 を 0.1 重量%、イルガノックス 168 を 0.

1 重量%加え、二軸押し出し機を用いて、200℃で熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを、東芝機械製55t射出成形機を用いてシリンダー温度200℃、金型温度40℃で射出成形し、物性を評価した。ただし、ヘイズ、TMA、粘弾性の評価については200℃でプレス成形した試験片を用いて評価した。

結果を表8に示す。

実施例 B 2

α -オレフィンの含量が異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物(AB-2)を使用した以外は実施例B1と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表8に示す。

実施例 B 3

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物(AB-3)を使用した以外は実施例B1と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表8に示す。

実施例 B 4

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物(AB-4)を使用した以外は実施例B1と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表8に示す。

実施例 B 5

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物(AB-5)を使用した以外は実施例B1と同様にしてペレ

ットを成形し、評価した。

結果を表 8 に示す。

比較例 B 1

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-6) を使用した以外は実施例 B 1 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 8 に示す。

比較例 B 2

α -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 (AB-7) を使用した以外は実施例 B 1 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 8 に示す。

比較例 B 3

エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物 (AB-1) ~ (AB-7) の代わりにエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A1) を使用した以外は実施例 B 1 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 8 に示す。

表 8

| | | | 実施例 | | | | | 比較例 | | |
|------------------|-------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | B1 | B2 | B3 |
| 配合 | エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物 | AB-1 | 40 | | | | | | | |
| | | AB-2 | | 40 | | | | | | |
| | | AB-3 | | | 40 | | | | | |
| | | AB-4 | | | | 40 | | | | |
| | | AB-5 | | | | | 40 | | | |
| | | AB-6 | | | | | | 40 | | |
| | | AB-7 | | | | | | | 40 | |
| | エチレン・ α -オレフィン共重合体(A1) | | | | | | | | | 40 |
| | プロピレン系共重合体(C3) | | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| FM(MPa) | | | 370 | 380 | 400 | 360 | 350 | 500 | 310 | 290 |
| ヘイズ | | | 25 | 22 | 18 | 23 | 24 | 39 | 20 | 17 |
| IZ(J/m)(-10℃) | | | NB | NB | NB | NB | NB | 340 | NB | NB |
| TMA(℃) | | | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 105 | 100 |
| tan δ ピーク | | | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 分離 | 融合 | 融合 |

請求の範囲

1. (a-1) 示差走査型熱量計 (DSC) で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) が $40 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲にあり、

(a-2) 常温デカン可溶成分を $1 \sim 70$ 重量% の範囲で含み、

(a-3) 該常温デカン可溶成分が、(i) エチレンから誘導される構成単位と、(ii) 炭素数 4 以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、常温デカン可溶成分中の (i) エチレンから誘導される構成単位の含量が $50 \sim 75$ モル% の範囲にあることを特徴とするエチレン系共重合体 [I]。

2. 下記 (b-1) ~ (b-3) で示される特性を満足するエチレン系共重合体を含むことを特徴とするエチレン系共重合体組成物 [II] ;

(b-1) 64°C デカン可溶成分の示差走査型熱量計 (DSC) で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) が $40 \sim 90^\circ\text{C}$ にあり

(b-2) 常温デカン可溶成分を 64°C デカン可溶成分の $1 \sim 70$ 重量% の範囲で含み、

(b-3) 該常温デカン可溶成分が、(i) エチレンから誘導される構成単位と、(ii) 炭素数 4 以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、かつ常温デカン可溶成分中の (i) エチレンから誘導される構成単位の含量が $50 \sim 75$ モル% の範囲にある。

3. プロピレン系共重合体を含み、かつ下記 (c-1) ~ (c-3) で示される特性を満足することを特徴とするプロピレン系共重合体組成物 [III] ;



(c-1) 64℃デカン可溶成分を1～99重量%の範囲で含み、かつ該64℃デカン可溶成分の示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)が40～90℃にあり

(c-2) 常温デカン可溶成分を、64℃デカン可溶成分の1～70重量%の範囲で含み

(c-3) 該常温デカン可溶成分が、(i)エチレンから誘導される構成単位と、(ii)炭素数4以上の α -オレフィンから誘導される構成単位とからなり、かつ常温デカン可溶成分中の(i)エチレンから誘導される構成単位の含量が50～75モル%の範囲にある。

4. [A] エチレンと、炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

(A-i) エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%の範囲にある

エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]: 1～70重量%と、

[B] (a)エチレンと、(b)炭素数3～20の α -オレフィンおよび環状オレフィン系化合物から選ばれる少なくとも1種との共重合体であって、

(B-i) 密度が0.870～0.895 g/cm³の範囲にある

エチレン系共重合体[B]: 30～99重量%

とからなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

5. 組成物のMFR (190℃、2.16 kg) が、0.01～50 g / 10分の範囲にあることを特徴とする請求項4に記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

6. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] の密度 d_a とエチレン系共重合体 [B] の密度 d_b との比 (d_b/d_a) が1.05以下であることを特徴とする請求項4または5に記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

7. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] の(A-ii)示差走査型熱量計 (DSC) で測定したガラス転移温度が-60℃以下であって、結晶化度が1%以下であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

8. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] は、(A-iii)下記一般式 (1)

$$B \text{ 値} = [P_{oe}] / (2 \cdot [P_e] [P_o]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_e]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_o]$ は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{oe}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合であり、 ^{13}C -NMRスペクトルにより求められる。)

から求められるB値が0.9～1.5の範囲にあることを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載のエチレン・ α -オレフィン共重合

体組成物。

9. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [A] の (A-iv) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ~ 10.0 dl/g の範囲にあることを特徴とする請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

10. 前記エチレン系共重合体 [B] の (B-ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが 0.1 ~ 50 g /10分の範囲にあることを特徴とする請求項 4 ~ 9 のいずれかに記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

11. 前記エチレン系共重合体 [B] の (B-iii) 示差走査型熱量計 (DSC) で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) と密度 (d) とが、

$$T_m < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満足することを特徴とする請求項 4 ~ 10 のいずれかに記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

12. 請求項 4 ~ 11 のいずれかに記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなることを特徴とする樹脂改質剤。

13. 請求項 4 ~ 11 のいずれかに記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなるペレットを、改質しようとする樹脂と溶融

ブレンドすることを特徴とする樹脂の改質方法。

14. プロピレン系重合体[C-1]と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]とからなる組成物であって、

(i) プロピレン系重合体[C-1]の含量が99～1重量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)が1～99重量%であり、

(ii) エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]とエチレン系共重合体[B]との含量比([A]/[B])が、1/99～70/30であることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

15. プロピレン系重合体[C-1]の含量が98～60重量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体[A]およびエチレン系共重合体[B]の含量([A]および[B]の合計)が2～40重量%であることを特徴とする請求項14に記載のプロピレン系重合体組成物。

16. プロピレン系重合体[C-1]の230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.01g/10分以上であることを特徴とする請求項14または15に記載のプロピレン系重合体組成物。

17. 弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン系重合体[C-1]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物[AB](エチレン・ α -オレフィン共重合体

[A]とエチレン系共重合体[B]との組成物)のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、

かつ両ピークが分離していることを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

18.

(1) ASTM D1238に準拠して測定されるメルトフローレート(MFR: 230℃、2.16kg荷重下)が0.1～400g/10分であり、

(2) 常温n-デカン可溶成分を0.01～30重量%の量で含有し、該常温n-デカン可溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.2～1.0dl/gであり、

(3) 常温n-デカン不溶成分の ^{13}C -NMR法により求められるペンタッドアイソタクティシティ(I_5)が0.95以上である、

プロピレン系重合体[C-2]: 20～93重量%と、

[AB]

[A-1]エチレンと、炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%であり、

(ii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～1.0dl/gであるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]、および[B-1](a)エチレンと、(b)炭素数3～20の α -オレフィンまたは

環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体であって、

(i) 密度が $0.870 \sim 0.895 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、

(ii) 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲にあるエチレン系共重合体[B-1]

からなる組成物[AB]であって、当該組成物[AB]総量を100重量%とした場合に、共重合体[A-1]が1～50重量%、共重合体[B-1]が50～99重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]：6～79重量%と、

[D]無機充填剤：1～25重量%と

からなることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

19. エチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]の密度 d_1 とエチレン系共重合体[B-1]の密度 d_2 との比(d_2/d_1)が1.05以下であることを特徴とする請求項18に記載のプロピレン系重合体組成物。

20. 弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン系重合体[A-1]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることを特徴とする請求項18または19に記載のプロピレン系重合体組成物。

21. 請求項18～20のいずれかに記載のプロピレン系重合体組

成物からなる成形体。

22. 成形体がシートまたは射出成形品である請求項21に記載の成形体。

23. 成形体が自動車用内外装材または電気製品用筐体である請求項21に記載の成形体。

24. [C-3]

(1) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～1.0 dl/gの範囲にあり、

(2) プロピレンとプロピレン以外の炭素数2～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種との共重合体であって、 α -オレフィン含量が1.5～10モル%である

プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]: 20～95重量%と、
[AB]

[A-1] エチレンと、炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%であり、

(ii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～1.0 dl/gであるエチレン・ α -オレフィン共重合体[A-1]、および

[B-1] (a) エチレンと、(b) 炭素数3～20の α -オレフィンまたは環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体

であって、

(i) 密度が $0.870 \sim 0.895 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、

(ii) 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲にあるエチレン系共重合体[B-1]

からなる組成物[AB]であって、当該組成物[AB]総量を 100 重量%とした場合に、共重合体[A-1]が $1 \sim 50$ 重量%、共重合体[B-1]が $50 \sim 99$ 重量%の割合で配合されてなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]： $5 \sim 80$ 重量%と

からなることを特徴とするプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

25. エチレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]の密度 d_1 とエチレン系共重合体[B-1]の密度 d_2 との比(d_2/d_1)が 1.05 以下であることを特徴とする請求項24に記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

26. 弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ α -オレフィン系共重合体組成物[AB]のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることを特徴とする請求項24または25に記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

27. 上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体[C-3]は、プロピレ

ンの triad 連鎖でみたマイクロアイソタクティシティーが 0.8 以上の範囲にあるものである請求項 24～26 のいずれかに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

28. 上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 [C-3] は、GPC による分子量分布 (M_w/M_n) が 6 以下である請求項 24～27 のいずれかに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

29. 上記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 [C-3] は、ガラス転移温度 T_g が -10°C 以下である請求項 24～28 のいずれか 1 つに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

30. 請求項 24～29 のいずれか 1 つに記載のプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物からなる成形体。

31. 成形体がシートあるいはフィルムである請求項 30 に記載の成形体。

32. 成形体がフィラメントである請求項 30 に記載の成形体。

33. 成形体が医療用容器またはチューブである請求項 30 に記載の成形体。

34. 成形体が輸液用容器またはチューブである請求項 30 に記載

の成形体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F210/02, C08L23/08, C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F210/02, C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y | JP 11-209532 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), entire description (Family: none) | 4-34 |
| Y | JP 11-228753 A (Mitsui Chemicals, Ltd.) 24 August, 1999 (24.08.99), entire description (Family: none) | 4-34 |
| Y | WO 97/10295 A1 (Mitsui Chemicals, Ltd.), 20 March, 1997 (20.03.97), entire description & EP 791626 A1 & KR 97707226 A | 4-34 |
| Y | WO 97/10296 A1 (Mitsui Chemicals, Ltd.), 20 March, 1997 (20.03.97), entire description & EP 791627 A1 & KR 97707227 A | 4-34 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2001 (31.07.01)Date of mailing of the international search report
07 August, 2001 (07.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04038

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-3
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See the extra sheet.

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet (1)

(1) With respect to claim 1

There is no statement in the description concerning a process for producing the "ethylene copolymer [I]" of claim 1 (polymerization conditions including a catalyst system). Since the properties of a polyolefin depend on the production process, the requirements given in claim 1 alone are not sufficient to specify the "ethylene copolymer [I]."

Therefore, a meaningful international search cannot be made with respect to the "ethylene copolymer [I]" of claim 1.

(2) With respect to claim 2

There is no statement in the description concerning a process for producing the "ethylene copolymer satisfying the properties (b-1) to (b-30)" of claim 2 (polymerization conditions including a catalyst system). Since the properties of a polyolefin depend on the production process, the requirements given in claim 2 alone are not sufficient to specify the "ethylene copolymer satisfying the properties (b-1) to (b-30)." Furthermore, any ingredient other than the "ethylene copolymer satisfying the properties (b-1) to (b-30)" contained in the "ethylene copolymer composition [II]" is not shown in claim 2. In addition, no explanation thereon is given in the description.

Because of this, none of the constituent components of the "ethylene copolymer composition [II]" of claim 2 can be specified. Therefore, a meaningful international search cannot be made with respect to the "ethylene copolymer composition [II]" of claim 2.

(3) With respect to claim 3

According to claim 3, the requirements of the "propylene copolymer composition [III]" of claim 3 reside in two points, i.e., to contain a propylene copolymer and to satisfy the properties (c-1) to (c-3).

In the description, however, there is no explanation on the "propylene copolymer." Since the term propylene copolymer generally means any of a variety of propylene copolymers, the "propylene copolymer" of claim 3 is unclear. In view of the statements given in the other claims and in the description, it is proper to understand that the statements (c-1) to (c-3) are on properties of some kind of polymer; a clerical error is highly probable.

Therefore, a meaningful international search cannot be made with respect to the "propylene copolymer composition [III]" satisfying those two requirements.

(4) Incidentally, the relationship between the "ethylene copolymer [I]," "ethylene copolymer composition [II]," and "propylene copolymer composition [III]" of claims 1 to 3 and the "copolymer [A] of ethylene and a C₄₋₂₀ α -olefin" and "propylene copolymer composition" of other claims is unclear. Therefore, there is a possibility that this application might not comply with the requirement of unity of invention.



•

•

•

•

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/02, C08L23/08, C08L23/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/02, C08L23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y | JP 11-209532 A(三井化学株式会社) 3. 8月. 1999 (03. 08. 99), 全明細書(ファミリーなし) | 4-34 |
| Y | JP 11-228753 A(三井化学株式会社) 24. 8月. 1999 (24. 08. 99), 全明細書(ファミリーなし) | 4-34 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 01

国際調査報告の発送日

07.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子



4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | WO 97/10295 A1(三井化学株式会社)20.3月.1997(20.03.97), 全明細書 & EP 791626 A1 & KR 97707226 A | 4-34 |
| Y | WO 97/10296 A1(三井化学株式会社)20.3月.1997(20.03.97), 全明細書 & EP 791627 A1 & KR 97707227 A | 4-34 |

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-3 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
(1) 請求の範囲1について
請求の範囲1の「エチレン系共重合体 [I]」の製法(触媒系などの重合条件)について、明細書に記載がない。ポリオレフィンの性状はその製法により決定することから、請求の範囲1の条件のみでは「エチレン系共重合体 [I]」を特定できない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第 I 欄 2. の続き：

したがって、請求の範囲1の「エチレン系共重合体 [I]」について有意義な国際調査を行うことができない。

(2) 請求の範囲2について

請求の範囲2の、「(b-1)～(b-30)で示される特性を満足するエチレン系共重合体」の製法（触媒系などの重合条件）について、明細書に記載がない。ポリオレフィンの性状はその製法により決定することから、請求の範囲2の条件のみでは「(b-1)～(b-30)で示される特性を満足するエチレン系共重合体」を特定できない。また、請求の範囲2では、「エチレン系共重合体組成物 [II]」に含まれる「(b-1)～(b-30)で示される特性を満足するエチレン系共重合体」以外の成分が記載されていない。しかも、明細書でもこのことについて説明されていない。

このため、請求の範囲2の「エチレン系共重合体組成物 [II]」のすべての構成成分を特定できず、請求の範囲2の「エチレン系共重合体組成物 [II]」について有意義な国際調査を行うことができない。

(3) 請求の範囲3について

請求の範囲3の記載によると、請求の範囲3の「プロピレン系共重合体組成物 [III]」の条件は、プロピレン系共重合体を含むこと、(c-1)～(c-3)で示される特性を満足することの2点である。

しかし、明細書には「プロピレン系共重合体」について説明が無く、一般にプロピレン共重合体といっても多種多様であるから、請求の範囲3の「プロピレン系共重合体」は不明瞭な記載である。また、他の請求の範囲の記載、明細書の記載からみて、(c-1)～(c-3)の記載はある種の重合体の特性を表現したものととらえる方が妥当であり、誤記の可能性が高い。

したがって、これら2点の条件を満たす「プロピレン系共重合体組成物 [III]」について有意義な国際調査を行うことができない。

(4) なお、請求の範囲1-3に記載された「エチレン系共重合体 [I]」、「エチレン系共重合体組成物 [II]」、「プロピレン系共重合体組成物 [III]」と、他の請求の範囲に記載された「[A] エチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体」、「プロピレン系共重合体組成物」との関係が不明であり、この出願は単一性を満たさない恐れがある。